Über die Bestandteile
des Cascarillöles
und Beiträge zur Kenntnis
der
Undecylensäuren.

Inaugural-Dissertation
der
Hohen philosophischen Fakultät
der Universität Rostock
zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Georg Fendler
aus Berlin.

Berlin.
Leonhard Simion's Buchdruckerei.
1900.

Über die Bestandteile
des Cascarillöles
und Beiträge zur Kenntnis
der
Undecylensäuren.

Inaugural-Dissertation
der
Hohen philosophischen Fakultät
der Universität Rostock
zur Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Georg Fendler
aus Berlin.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Berlin.
Leonhard Simion's Buchdruckerei.
1900.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinem lieben Vater

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Einleitung.

Das Cascarillöl, Oleum Cascarillae, ist das ätherische Öl der Rinde von Croton Eluteria Bennet, einem grofsen, baumartigen Strauch aus der Familie der Euphorbiaceen, welcher auf den Bahama-Inseln in Westindien heimisch ist.

Sehr wahrscheinlich wurde das Öl alsbald nach dem Bekanntwerden der Cascarillrinde in Europa destilliert, es scheint aber als solches niemals eine so grofse Rolle gespielt zu haben wie die Rinde selbst, deren wichtigsten Bestandteil es neben dem Bitterstoff ausmacht. Es ist jedoch als fast sicher anzunehmen, dafs gerade der Gehalt an ätherischem Öl zuerst die Aufmerksamkeit der Forscher auf diese Rinde lenkte, wie sie ja auch vielfach als Räuchermittel, meist in Gemischen, verwendet worden ist. Möglicherweise fand die Droge schon in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts ihren Eingang nach Europa[1]), die älteste Schrift darüber datiert jedoch aus dem Jahre 1692 und rührt von einem Spanier Vincent Garcia Salat her[2]). Die Spanier sind es auch, welche der Rinde den Namen gaben; cascarilla bedeutet Rindchen, es ist das Diminutiv von cascara; die Droge wurde lange der Chinarinde als fast gleichwertig erachtet und führte deshalb auch den von den

[1]) Pharmacographia: A history of the principal drugs of vegetable origin. Flückiger and Hanbury. London 1874.

[2]) Documente zur Geschichte der Pharmacie von Flückiger Halle 1876.

Auch die übrigen, im obigen erwähnten Daten sind, soweit nicht anders bemerkt, aus dieser sehr interessanten Schrift entnommen.

Spaniern für die Chinarinde angewandten Specialnamen cascarilla. Jedoch lange genug hat es gedauert, bis die Nomenclatur in Deutschland eine einheitliche wurde; fast jede Taxe von dem Ende des 17. und der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts bringt eine andere Verdrehung des Namens, vielfach wurde sie auch als China nova bezeichnet.

Kurz nach dem Erscheinen der spanischen Schrift macht Stisser in Braunschweig auf die Cascarillrinde aufmerksam; er erhielt dieselbe von einem aus England zurückgekehrten Reisenden unter dem Namen «Cortex Eleuterii»; dieselbe wurde dort angeblich mit Tabak[3]) gemischt und diente somit offenbar als Parfümierungsmittel. Ihm folgte Apinus in Nürnberg 1697 und Böhmer in Halle 1738[4]). Im Jahre 1709 war ein in Leipzig und Frankfurt gedrucktes anonymes Schriftchen erschienen «C. D. B. A. Gründlicher Bericht von dem wahren bisshero denen meisten Herren Medicis unbekandten Gebrauch und Nutzen der Corticis Chacharillae».

Die Mindener Taxe vom Jahre 1691 ist die erste, welche die Rinde aufführt, und zwar als «Cortex Chinae de China nova», sie bewertet sie halb so hoch, wie die echte Chinarinde, 3 Gr. das Quintlein. Es folgt alsdann die Gothaer Taxe 1694 mit «Cortex Chinae novae seu Chacorillae», die Göttinger Taxe 1694 mit «Cortex Schakerillae ex India», Erfurt 1696 «Cortex Schaccorillae seu Chinae nova secundum nonnullos», Hof 1697 «Cortex Scacarillae», Basel 1701 «Cortex Chagril», Eisenach 1701 «Cortex Chacorillae seu China nova» u. s. f., bis schliefslich im Jahre 1766 die Württembergische Taxe den noch heute üblichen Namen «Cortex Cascarillae» aufführt; auffällig ist es, dafs in dieser Taxe die Cascarillrinde höher bewertet ist als die Chinarinde.

In der «Taxa universalis», Nürnberg 1747, einer Zusammenstellung verschiedener Taxen, findet sich auch «Oleum

---

[3]) Pharmacographia.

[4]) Wittstein, Handwörterbuch der Pharmacognosie und des Pflanzenreiches. Breslau 1882.

Schaquerillae» aus der Braunschweiger Taxe zu $22^1/_2$ Kreuzer das Quintlein.

Die Londoner Pharmacopoe führt zuerst 1746 die Droge auf und zwar als «Eleutheriae cortex»[5]). In der preufsischen Pharmacopoe von 1799 ist sie als «Cortex Cascarillae» enthalten, wird in den folgenden Auflagen als solche weitergeführt und hat sich auch in der dritten Auflage des deutschen Arzneibuches (1895) unter diesem Namen erhalten.

Lange bestanden Zweifel über die Stammpflanze, wie schon ein Blick auf die Reihe der preufsischen Pharmacopoeen lehrt; es ist dies erklärlich, da verschiedene, nahe verwandte westindische Crotonarten mehr oder weniger ähnliche Rinden liefern.

Das Öl ist nach den meisten Autoren zu $^3/_4$ bis 1 % in der Rinde enthalten; schon Trommsdorf[6]) weist darauf hin, dafs über die Quantität sehr verschiedene Angaben existieren, und bemerkt sehr richtig, dafs die Ölmenge davon abhänge, ob man die Rinde von jungen oder älteren Zweigen, frische oder längst eingesammelte Rinde untersucht. Derselbe Autor erhielt aus 8 Pfund der Droge 10 Drachmen des Öls, also reichlich über 1 %. Er ist anscheinend der erste, welcher eine Analyse der Rinde vornimmt, und zwar zuerst im Jahre 1796, später, 1833, hat er dieselbe wiederholt und auch das Öl beschrieben. Dieser und andere Forscher fanden in der Rinde ätherisches Öl, Bitterstoff, Gerbstoff, Stärke, roten Farbstoff etc. Den Bitterstoff, das Cascarillin, stellte zuerst Duval krystallinisch dar; nach ihm beschäftigte sich Mylius mit diesem Körper.

Trommsdorf beschränkt sich auf die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften etc. des Öls und prüft seine Löslichkeit in Alkohol, sowie das Verhalten gegen conc. Salpetersäure. Nach seinen Angaben reagiert das Öl nicht sauer, was ich später widerlegen werde. Er empfiehlt die Beibehaltung des Cascarillwassers im Arzneischatz.

---

[5]) Pharmacographia.

[6]) Trommsdorf, Neues Journal der Pharmacie 26, 2 1833 S. 134.

Eine nicht viel eingehendere Untersuchung des Öles nahm Voelckel[7]) im Jahre 1840 vor. Er zerlegte es durch fraktionierte Destillation in einen fast sauerstofffreien und einen sauerstoffhaltigen Anteil, welche er analysierte, und knüpft daran die Bemerkung, dafs das Öl aus wenigstens 2 Ölen bestehe, für deren völlige Trennung er keinen Ausweg zu finden vermochte.

Sieht man von der Bestimmung der physikalischen Constanten ab, welche von späteren Forschern vorgenommen worden sind, so beschränkt sich die Kenntnis des Cascarillöles bisher auf die oben angegebenen, mangelhaften Untersuchungen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Thoms bin ich daher in dem Pharmaceutisch-Chemischen Universitätslaboratorium in Berlin einer Neubearbeitung der Frage näher getreten und glaube die Zusammensetzung des Cascarillöls aufgeklärt zu haben, soweit dies der heutige Stand der chemischen Wissenschaft erlaubt.

Den zweiten Teil meiner Arbeit betreffen Untersuchungen über ein neues Oxydationsprodukt der Undecylensäure, deren Studium zur Charakterisierung der von mir aufgefundenen Cascarillsäure nötig war.

In dem dritten Teil der Arbeit ist ein Beitrag zur Kenntnis der Destillationsprodukte des Ricinusöles, zu deren Untersuchung ich bei der Darstellung der Undecylensäure angeregt wurde, enthalten.

---

[7]) Annalen der Chemie u. Pharmacie. 1840. 35. S. 307.

I. Über die Bestandteile des Cascarillöles.

Für die Untersuchung lag ein Kilo eines von der Firma Schimmel & Co. in Leipzig bezogenen Cascarillöles vor. Es besitzt bräunlichgelbe Farbe und kräftigen, von mancher Seite als kampferartig bezeichneten, stark anhaftenden, jedoch nicht unangenehmen Geruch. Der Geschmack ist aromatisch, bitterlich. Im Gegensatz zu Völckel[8]), welcher angiebt, dafs Alkalien ohne Einwirkung auf das Öl seien, und zu Trommsdorf[9]), nach welchem die alkoholische Lösung des Öles nicht sauer reagiert, fand ich, dafs die weingeistige Lösung desselben eine stark saure Reaktion aufweist. Dieser Gegensatz erklärt sich wohl dadurch, dafs jene Forscher das Öl vor der Untersuchung rektifizierten, wobei wahrscheinlich die letzten, säurehaltigen Anteile in der Retorte verblieben. Vielleicht aber ist es auch erst durch die heutigen vervollkommneten Mittel der Technik ermöglicht, die sauren Anteile mit Wasserdampf überzutreiben.

Das specifische Gewicht des Öles beträgt:

bei 15° . . . 0,914
bei 20° . . . 0,911

Das optische Drehungsvermögen des Öles ist nur gering.

$A_D = +0{,}88$ bei 15° im 2 cm-Rohr
$[\alpha]_D = 4{,}81$ bei 15°.

[8]) Annalen d. Chemie u. Pharmacie 1840. 35. S. 307.
[9]) Neues Journal d. Pharmacie (Trommsdorf) 1833. 26. S. 138.

Siedeversuch bei gewöhnlichem Druck.

Das Öl beginnt bei gewöhnlichem Druck gegen 160° zu sieden.

Um mich über die elementare Zusammensetzung, sowie über die Menge und Verteilung der sauerstoffhaltigen Anteile zu orientieren, zerlegte ich eine kleine Quantität des Öles durch mehrfaches Fraktionieren in folgende Hauptanteile, welche analysiert wurden:

1. 160—165° siedend
2. 170—180° -
3. 245—255° -
4. 255—315° -

1. 0,2336 g lieferten 0,8484 g CO_2 u. 0,2720 g H_2O
2. 0,2000 g - 0,6310 g - - 0,2040 g -
3. 0,1382 g - 0,4246 g - - 0,1424 g -
4. 0,2432 g - 0,7502 g - - 0,2440 g -

	I.	II.	III.	IV.
C	87,78 %	86,00 %	83,78 %	84,13 %
H	11,46 -	11,33 -	11,45 -	11,15 -
O	0,76 -	2,67 -	4,77 -	4,72 -

Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs Sauerstoff nur in geringer Menge vorhanden und auf die höher siedenden Anteile beschränkt ist.

Die freie Säure.

Zur Isolierung der freien Säure wurde das Öl mit der vierfachen Menge säurefreien Äthers verdünnt und zweimal mit je der zweieinhalbfachen Menge 2prozentiger Sodalösung anhaltend geschüttelt. Die vereinigten wässerigen Ausschüttelungen schäumten wie eine Seifenlösung; sie wurden durch Äther vom anhaftenden Öle befreit. Nach Verjagung des Äthers und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure trat eine starke, milchige Trübung auf. Die abgeschiedene Säure wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit destilliertem Wasser gewaschen und im luftverdünnten

Raum ohne Anwendung künstlicher Wärme eingedunstet. Der Verdampfungsrückstand betrug nach dem Trocknen über Schwefelsäure 2,10 % des Öles. Er war gelblich, flüssig, beim Abkühlen auf 0° teilweis erstarrend; sein Geruch erinnerte an Buttersäure.

Aus dem nur teilweisen Erstarren der Säure bei 0° schlofs ich auf das Vorhandensein eines Gemisches und richtete daher mein Augenmerk auf die Ermittelung des rationellsten Trennungsverfahrens.

Trennungsversuch mittels des Calcium-Salzes.

Durch den anfänglich bemerkbaren Buttersäuregeruch auf die Spur dieser Säure geleitet, stellte ich aus einer kleinen Portion das Ca-Salz dar durch Kochen der in Wasser suspendierten Säure mit Calciumcarbonat. Nach beendeter Reaktion wurde abfiltriert. Das Filtrat trübte sich nicht beim Einengen und hinterliefs nach dem Verdunsten überhaupt keinen Rückstand. Hieraus geht hervor, dafs Buttersäure in irgend wie beträchtlicher Menge nicht vorhanden ist.

Die aus dem unlöslichen Calciumsalz wieder abgeschiedene Säure hatte die gleichen Eigenschaften, wie vor der Behandlung mit Calciumcarbonat.

Trennung durch Destillation.

Ein Teil des Säuregemisches wurde der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen. Der Hauptanteil ging bei 268—270° über, während der Rückstand nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte.

Das Destillat war flüssig, von gelblicher Farbe; es wurde im Kältegemisch dicklich und trübe, ohne zu erstarren. In wässeriger Kalilauge löste es sich leicht auf. Ich stellte eine vollständig neutrale Lösung des Kaliumsalzes her und fällte dieses mit Silbernitratlösung. Der Niederschlag war weifs, käsig und lichtempfindlich. Bei 80° läfst sich das Silbersalz unzersetzt trocknen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{11} H_{19} O_2 Ag$.

I. 0,2392 g Substanz lieferten 0,3940 g CO_2, 0,1406 g H_2O u. 0,0885 g Ag
II. 0,2495 g lieferten 0,4182 g CO_2, 0,1445 g H_2O u. 0,0920 g Ag
III. 0,3050 g - 0,5076 g - , 0,1789 g - - 0,1124 g -

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_2Ag$		Gefunden		
		I	II	III
C	45,33 %	44,92 %	45,71 %	45,39 %
H	6,53 -	6,53 -	6,43 -	6,52 -
Ag	37,11 -	36,99 -	36,87 -	36,85 -

Die prozentische Zusammensetzung entspricht somit der des undecylensauren Silbers.

Der Destillationsrückstand liefs sich aus Aceton unter Eiskühlung umkrystallisieren. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren hatte die Säure den Schmelzpunkt 57—58°.

Der Verdampfungsrückstand der Aceton-Mutterlauge war flüssig und begann nach mehrtägigem Stehen zu erstarren.

Sowohl aus der umkrystallisierten Säure, wie aus dem Rückstand der Mutterlauge wurden in gleicher Weise, wie oben beschrieben, die Silbersalze dargestellt und bei 80° getrocknet. Sie bildeten käsige Niederschläge, die sich beim Trocknen schwach bräunten.

Die Analysen ergaben für das Salz der umkrystallisierten Säure die Zusammensetzung des palmitinsauren Silbers, während das Silbersalz aus dem Rückstand der Mutterlauge Zahlen lieferte, welche für ein Gemisch der flüssigen und festen Säure sprachen.

Analyse des Silbersalzes der bei 57—58° schmelzenden Säure:

0,0965 g Substanz lieferten 0,1875 g CO_2, 0,0725 g H_2O u. 0,0284 g Ag

Berechnet für $C_{16}H_{31}O_2Ag$		Gefunden
C	52,89 %	52,98 %
H	8,26 -	8,35 -
Ag	29,75 -	29,43 -

Analyse des Silbersalzes aus dem Rückstand der Mutterlauge.

0,2586 g lieferten 0,4748 g CO_2, 0,1655 g H_2O u. 0,0820 g Ag.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{11}H_{19}O_2Ag$	$C_{16}H_{31}O_2Ag$	
C	45,33 %	52,89 %	50,05 %
H	6,53 -	8,26 -	7,11 -
Ag	37,11 -	29,75 -	31,71 -

Durch diese Versuche ist ermittelt, dafs in dem Säuregemisch neben einer in bedeutend überwiegender Menge vorhandenen ungesättigten Säure geringe Mengen einer gesättigten Säure vorliegen, von denen die erstere jedoch nicht ohne Verlust durch Destillation rein erhalten werden kann.

Da viele ungesättigte Säuren ätherlösliche Bleisalze liefern und so eine quantitative Trennung von gesättigten Säuren gestatten, stellte ich zunächst das diesbezügliche Verhalten der vorliegenden flüssigen Säure fest. Ich schied dieselbe aus dem Silbersalz wieder ab, indem ich dieses mit einem geringen Überschufs von Sodalösung kochte, filtrierte, und das Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und Eindampfen zur Trockne vom suspendierten Silber befreite. Der mit Wasser aufgenommene und filtrierte Rückstand wurde genau mit Essigsäure neutralisiert und mit Bleiacetat gefällt. Das Bleisalz war nach dem Trocknen klebrig und löste sich völlig in Äther. Somit war der Weg für das Trennungsverfahren vorgeschrieben.

Trennung mittels des Bleisalzes.

Die noch verfügbare Hauptmenge des Säuregemisches wurde mit alkoholischer Kalilauge genau neutralisiert und die Lösung vom Alkohol befreit. Das zurückbleibende Gemisch von Kali-Salzen war von ziemlich fester Konsistenz. Es wurde in Wasser gelöst, und die erwärmte Lösung mit Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag setzt sich in klebriger Form an den Wänden des Gefäfses fest. Nach dem Trocknen im Wasserbade wurden die Bleisalze der Behandlung mit Äther unterworfen. Anfangs löste sich bis auf eine ge-

ringe Trübung die Gesamtmenge auf; erst nach mehrtägigem Stehen schied sich der unlösliche Anteil in Form eines weifsen, pulvrigen Niederschlages ab. Starke Kühlung und Concentration der Lösung durch freiwillige Verdunstung fördern die Abscheidung in hohem Mafse. Schliefslich wurde vom Niederschlage abfiltriert, und das Filtrat nochmals mehrere Tage zur Ausscheidung der letzten Reste von unlöslichem Bleisalz beiseite gestellt.

Das ätherunlösliche Bleisalz.

Die gesammelten und mit Äther völlig ausgewaschenen Niederschläge bildeten nach dem Trocknen ein weifses, stäubendes Pulver, dessen Menge sehr gering war. Es wurde mit überschüssiger Soda-Lösung bis zur völligen Umsetzung gekocht, und die Flüssigkeit vom gebildeten Bleicarbonat abfiltriert. Die so erhaltene Seifenlösung zeigte starke Neigung zum Gelatinieren. Sie wurde mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt.

Der Verdampfungsrückstand des Äthers war rein weifs und besafs die charakteristische, krystallinische Form, in welcher auch Palmitinsäure, Stearinsäure und deren Verwandte nach dem Verdunsten ihrer ätherischen Lösungen hinterbleiben.

Nach mehrmaligem Umkrystallysieren aus Aceton und Alkohol schmolz die Säure bei 58°. Da sehr viel in den Laugen verblieb, war es leider nicht mehr möglich, mit der vorhandenen geringen Menge reiner Substanz eine Analyse auszuführen. Auf Grund der oben angegebenen, für das Silbersalz gefundenen Zahlen kann es jedoch als erwiesen gelten, dafs Palmitinsäure vorliegt. Hiermit stimmt allerdings der Schmelzpunkt nicht überein; Palmitinsäure schmilzt um 4° höher. Ich schlofs daraus, dafs geringe Mengen einer andern Säure, aller Wahrscheinlichkeit nach von Stearinsäure, der häufigen Begleiterin der Palmitinsäure, auch hier beigemengt sind.

Dafür, dafs die Hauptmenge wirklich aus Palmitinsäure besteht, spricht folgender Versuch. Gleiche Teile der frag-

lichen Säure und Palmitinsäure wurden gemischt und der Schmelzpunkt des Gemisches genommen; er lag bei 59°, hatte sich also nur um 1° verändert. Eine fremde Säure hätte eine bedeutendere Verschiebung des Schmelzpunktes veranlafst.

Ferner stellte ich den Schmelzpunkt eines Gemisches von 20 % Stearinsäure und 80 % Palmitinsäure nach dem Umkrystallisieren desselben aus Aceton und Alkohol fest; derselbe lag bei 56—57°.

Die aus dem ätherunlöslichen Bleisalz abgeschiedene Säure dürfte daher aus einem Gemisch von annähernd 80 % Palmitinsäure und 20 % Stearinsäure bestehen. Die Analysenzahlen des Silbersalzes treffen auch auf ein solches Gemisch zu, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	Berechnet für			Gefunden
	palmitins. Silber	stearins. Silber	palmitins. S. 80 % stearins. S. 20 %	
C	52,89 %	55,24 %	53,36 %	52,98 %
H	8,26 -	8,25 -	8,40 -	8,35 -
Ag	29,75 -	27,64 -	29,33 -	29,43 -

Tabelle der Schmelzpunkte.

x = Säure aus dem Bleisalz.

x	x 50 % Palmitins. 50 %	Palmitins. 80 % Stearins. 20 %	Palmitins.	Stearinsäure
58°	59°	56—57°	62°	69°

Das ätherlösliche Bleisalz.

Das klare ätherische Filtrat vom unlöslichen Bleisalz hinterliefs nach dem Abdestillieren des Äthers das Bleisalz der ungesättigten Säure in Form einer zäh-klebrigen Masse. Dieselbe wurde mit überschüssiger Sodalösung auf dem Dampfbade erwärmt. Die Umsetzung ging leicht von statten. Die vom Bleicarbonat abfiltrierte und mit verdünnter Schwefelsäure zerlegte Seifenlösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des

Äthers betrug mehr als 90 % des verarbeiteten Säuregemisches.

Die so isolierte Säure war flüssig, von gelblicher Farbe, der Geruch buttersäureähnlich.

Der Erstarrungspunkt liegt sehr niedrig; bei −15° fängt die Säure an, sich zu trüben und ist bei −18° noch nicht völlig erstarrt.

Das spec. Gewicht, in einem Pyknometer von 5 ccm Inhalt bestimmt, wurde bei 20° zu 0,9324 gefunden.

Der Siedepunkt liegt bei 270°.

Eine Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Säure gab auf $C_{11} H_{20} O_2$ zutreffende Zahlen, bestätigte also die mit dem Silbersalz des Destillats (siehe oben) gewonnenen Resultate. Jedoch diese Analyse allein ist nicht beweisend; denn Undecylensäure und Ricinolsäure haben annähernd dieselbe prozentische Zusammensetzung, wie aus folgender Nebeneinanderstellung hervorgeht.

Analyse.

0,1509 g Substanz lieferten 0,3985 g CO_2 u. 0,1452 g H_2O.

Berechnet für		Gefunden
$C_{11} H_{20} O_2$ (Undecylensäure)	$C_{18} H_{34} O_3$ (Ricinolsäure)	
C 71,74 %	72,48 %	72,02 %
H 10,87 -	11,41 -	10,69 -

Undecylensäure entsteht nun neben Oenanthol durch Destillation von Ricinolsäure. Es konnten somit Zweifel auftauchen, ob nicht die, wie oben beschrieben, durch Destillation isolierte Säure erst durch den Destillationsprozefs selbst entstanden sei aus einer der Ricinolsäure isomeren Verbindung, welche alsdann in dem aus dem Bleisalz erhaltenen Körper vorliegen müfste. Die Analyse des Silbersalzes gab hierüber Aufschlufs.

0,1895 g des Silbersalzes lieferten 0,0701 g Silber.

Berechnet für		Gefunden
$C_{11} H_{19} O_2 Ag$ (undecylensaures Silber)	$C_{18} H_{33} O_3 Ag$ (Ricinolsaures Silber)	
Ag 37,11 %	22,42 %	36,99 %

Auf Grund dieser Zahlen ist die durch Destillation erhaltene Säure ohne jeden Zweifel identisch mit der aus dem Bleisalz abgeschiedenen. Sie ist als ein Homologes der Acrylsäure mit 11 Kohlenstoffatomen zu betrachten, als eine Undecylensäure, welche mit der gewöhnlichen Undecylensäure jedoch nicht identisch ist, wie ich im Nachfolgenden erweisen werde.

Zunächst stelle ich einige physikalische Konstanten der Undecylensäure und der neuen, fortan von mir als **Cascarillsäure** bezeichneten neben einander.

	Cascarillsäure	Undecylensäure
Schmelzpunkt . .	gegen $-15°$	$+24{,}5°$ [10])
Spec. Gewicht . .	0,9324 (20°)	0,9102 (25°) [11])
Siedepunkt . . .	270° unzersetzt	295° zersetzt [10])

Diese Zahlen allein sprechen schon deutlich für die Verschiedenheit beider Säuren.

Verhalten gegen Brom.

Der ungesättigte Charakter der Cascarillsäure wird durch ihr Verhalten gegen Brom bestätigt. Ihre Lösung in Schwefelkohlenstoff entfärbt eine tropfenweise zugesetzte Brom-Schwefelkohlenstofflösung sogleich. Nach Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs war keine krystallinische Verbindung zu erhalten.

Undecylensäure liefert unter denselben Bedingungen ein bei 38° schmelzendes, gut krystallisierendes Bromid.[12])

Cascarillsäureamid. $C_{10}H_{19}CONH_2$.

Behufs Darstellung des Amides benutzte ich das von Ossian Aschan [13]) angegebene Verfahren zur Ge-

[10]) Ber. d. d. chem. Ges. XI 1412.
[11]) Siehe Beilstein, Undecylensäure.
[12]) Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1412.
[13]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 2350.

winnung des Undecylensäureamides mit einigen kleinen Modifikationen.

1 g der Säure wurde mit 0,8 g Phosphortrichlorid in einem Kölbchen mit aufgesetztem Kühlrohr 10 Minuten lang nicht ganz bis zum Sieden erhitzt. Das so erhaltene Chlorid wurde in 10 ccm konzentrierte Ammoniakflüssigkeit unter guter Eiskühlung tropfenweise eingetragen. Es schied sich das Amid krystallinisch ab. Nach dem Absaugen, Auswaschen mit Wasser und mehrmaligen Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist schmolz es bei 78°; nochmaliges Umkrystallisieren veränderte den Schmelzpunkt nicht.

Analyse.

0,1688 g Substanz lieferten 0,013212 g N.

Berechnet für $C_{10}H_{19}CONH_2$	Gefunden
N 7,65 %	7,86 %

Zur Kontrolle stellte ich unter denselben Bedingungen das Undecylensäureamid dar und fand seinen Schmelzpunkt bei 85°; nach Aschan liegt derselbe bei 84,5—85,5°.[14])

Verhalten gegen Oxydationsmittel.

Wichtig für die Charakterisierung der Cascarillsäure war es, ihr Verhalten bei der Oxydation zu ermitteln. Um jedoch genügend vorbereitet mit dahingehenden Versuchen an das verfügbare Material herantreten zu können, erschien es mir nötig, die bereits studierte Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Kaliumpermanganat auf Undecylensäure nachzuprüfen. Die entsprechenden Versuche führten nicht nur zur teilweisen Bestätigung der Litteraturangaben, sondern zeitigten auch einige neue und wichtige Resultate, worüber ich in dem II. Teil dieser Arbeit ausführlich berichte.

Verhalten der Cascarillsäure gegen Oxydationsmittel.

Oxydation mit rauchender Salpetersäure.

5 g der Säure wurden vorsichtig, unter Kühlung durch Wasser, in 20 g rauchende Salpetersäure eingetragen, das

[14]) Ber. d. d. chem. Ges. 1899, 2350.

Gemisch sehr allmählich auf 60° erwärmt und auf dieser Temperatur bis zum Aufhören der anfänglich sehr starken Gasentwicklung gehalten, was etwa drei Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Erkalten war das Reactionsgemisch flüssig, erstarrte jedoch bei starker Abkühlung. Auf Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser schied sich ein schweres Öl ab, das durch Rühren mit dem Glasstab krystallinische Form annahm. Die gesammelten Krystalle wurden nach dem Auswaschen mit Wasser aus siedendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich sind, umkrystallisiert; die Säure kam in schön atlasglänzenden Blättchen heraus, welche nach dem Trocknen bei 80° scharf bei 111° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt wurde durch erneutes Umkrystallisieren nicht verändert. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt kaum 20 %. Ein Oxydationsversuch bei 0° zeitigte dieselben Resultate.

Die Analyse des Oxydationsproduktes ergab die Zusammensetzung $C_{11} H_{18} O_4$.

I. 0,0779 g Substanz lieferten 0,1761 g CO_2 u. 0,0586 g H_2O.
II. 0,0832 g - - 0,1888 g CO_2 - 0,0620 g -

Berechnet für $C_{11} H_{18} O_4$	Gefunden	
	I	II
C 61,68 %	61,64 %	61,88 %
H 8,41 -	8,36 -	8,28 -

Stickstoff ist, wie ich mich durch mehrere Versuche überzeugte, nicht zugegen.

Zur Ermittelung der Basicität verwandte ich das Silbersalz. Dasselbe fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung zur neutralen wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure in Form eines käsigen, in Wasser nicht ganz unlöslichen Niederschlages aus. Nach dem Trocknen bildet es specifisch leichte Schüppchen.

Die Silberbestimmung ergab, dafs auf ein Molekül Säure ein Molekül Silber entfällt, dieselbe somit zweibasisch ist.

0,1054 g Substanz lieferten 0,0530 g Ag.

Berechnet für $C_{11} H_{16} O_4 Ag_2$	Gefunden
Ag 50,47 %	50,28 %

Ein näherer Aufschlufs über die Konstitution der Säure $C_{11} H_{18} O_4$ konnte bei der Geringfügigkeit des Materials leider nicht erbracht werden. Sie stellt eine ungesättigte 2 — basische Säure $CO OH - C_9 H_{16} - CO OH$ dar, entstanden aus der Cascarillsäure $C_{11} H_{20} O_2$ durch Austausch von 2 H-Atomen gegen 2 O-Atome ohne Aufspaltung der doppelten Bindung. Ihr ungesättigter Charakter wird durch das Verhalten gegen Kaliumpermanganat dokumentiert. Breitet man ein Pröbchen auf einem Uhrglas mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung aus, so werden die Säurepartikelchen nach einiger Zeit deutlich braungefärbt. In der Wärme tritt eine sehr starke Reduktion des Permanganats ein.

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Die aufserordentliche Beständigkeit der doppelten Bindung in der Cascarillsäure, welche sich in ihrem Verhalten gegen rauchende Salpetersäure zu erkennen giebt, tritt auch bei der Behandlung mit Kaliumpermanganat deutlich zu Tage.

Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur.

2,25 g Cascarillsäure wurden mittels überschüssigen Natriumcarbonats in 225 g Wasser gelöst und bei Eiskühlung unter Umrühren allmählich mit 1,94 g Kaliumpermanganat (1 Mol. auf 1 Mol. Säure), in 100 g Wasser gelöst, versetzt. Es war kaum eine Reduktion bemerkbar; daher liefs ich die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, möglichst unter Einwirkung der Sonnenwärme, bis zur vollkommenen Entfärbung stehen, welche erst nach 48 Stunden eintrat.

Die vom Braunstein abgesaugte Flüssigkeit wurde auf ca. 80 ccm eingeengt, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt.

Der Verdampfungsrückstand des Äthers war flüssig. Durch Wasser liefs er sich in 2 Anteile zerlegen. Zu diesem

Zwecke zog ich dreimal mit siedendem Wasser aus und trennte jedesmal die noch warme Flüssigkeit im Scheidetrichter vom Ungelösten. Die erhaltene wässrige, in der Kälte trübe Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des Äthers war, ebenso wie der wasserunlösliche Anteil des Säuregemisches, flüssig, jedoch der Menge nach bedeutend geringer als dieser.

Der wasserunlösliche Anteil bestand aus unveränderter Cascarillsäure, wie folgende Analyse zeigt:

0,0955 g lieferten 0,2496 g CO_2 und 0,0939 g H_2O.

Berechnet auf $C_{11} H_{20} O_2$	Gefunden
71,74 %	71,28 %
10,87 -	10,92 -

Der wasserlösliche Anteil stellte wahrscheinlich ein Gemisch niederer Fettsäuren dar; eine Formel liefs sich weder auf die für die freie Säure, noch auf die für das Silbersalz gefundenen Analysenzahlen berechnen.

Analyse des wasserlöslichen Anteils.

0,0652 g lieferten 0,1545 g CO_2 und 0,0532 g H_2O.

C 64,62 %
H 9,07 -

Analyse des Silbersalzes.

0,1020 g Substanz lieferten 0,1537 g CO_2, 0,0502 g H_2O u. 0,400 g Ag.

C 41,10 %
H 5,47 -
Ag 39,21 -

Oxydation bei 100°.

2,5 g Cascarillsäure wurden mittels Natriumcarbonat in 250 g Wasser gelöst, mit 6,1 g Kaliumpermanganat (4 O auf 1 Mol. Säure), gelöst in 300 g Wasser, versetzt und auf dem Dampfbade bis zur Entfärbung erwärmt, die nach 1/4 Stunde eintrat. Das Filtrat vom Braunstein wurde nach dem Eingengen auf 100 ccm mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des Äthers war flüssig.

Bei 80 mm Druck geht bis zur Temperatur von 150° nur eine kleine Menge des Oxydationsproduktes über. Das Destillat hat buttersäureähnlichen Geruch, ist jedoch zu gering, um es durch eine Analyse oder Silberbestimmung identifizieren zu können. Die nicht übergegangene Säure wog noch 1,75 g, machte somit mehr als $^3/_4$ der zur Oxydation verwendeten Menge aus. Sie erwies sich wiederum als fast unveränderte Cascarillsäure, wie im folgenden bewiesen wird.

1,7575 g brauchten zur Sättigung 0,5192 g Kaliumhydroxyd, entsprechend der Säurezahl 295,4.

Berechnet für $C_{11}H_{20}O_2$	Gefunden
Säurezahl 305	295,4

Die durch die Titration erhaltene neutrale wässrige Lösung des Kaliumsalzes wurde in 3 Fraktionen mit Silbernitrat gefällt und Fraktion I und III analysiert.

Fraktion I 0,2264 g lieferten 0,3708 g CO_2, 0,1333 g H_2O u. 0,0826 g Ag
- III 0,1214 - - 0,1968 - - 0,0724 - - - 0,0442 - -

Berechnet auf $C_{11}H_{19}O_2Ag$		Gefunden I	Gefunden III
C	45,33 %	44,67 %	44,19 %
H	6,53 -	6,57 -	6,63 -
Ag	37,11 -	36,49 -	36,41 -

Jedenfalls war das Oxydationsprodukt durch die Destillation nicht völlig entfernt, daher die etwas abweichenden Zahlen.

Zusammenfassung der Oxydationsversuche.

Die Cascarillsäure $C_{11}H_{20}O_2$ ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Durch rauchende Salpetersäure wird bei 0° (bez. 60°) in geringer Ausbeute eine ungesättigte zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{11}H_{18}O_4$ gebildet, Kaliumpermanganat greift sehr schwer und unter völliger Zertrümmerung des Moleküls an. Die Konstitution der Cascarillsäure läfst sich auf Grund der bisherigen Untersuchungsergebnisse in $CH_3 - C_9H_{16} - CO\,OH$ auflösen.

Die Cascarillsäure unterscheidet sich somit wie in ihrem physikalischen, so auch in ihrem chemischen Verhalten scharf von der isomeren Undecylensäure (siehe den II. Teil der Arbeit). Folgende Tabelle gestattet einen Überblick:

	Cascarillsäure	Undecylensäure
Schmelzpunkt	gegen — 15°	+ 24,5°
Spezifisches Gewicht	0,9324 (20°)	0,9102 (25°)
Siedepunkt	270° (unzersetzt)	295° (zersetzt)
Verhalten gegen Brom	Entfärbt Brom, ohne ein krystallinisches Produkt zu liefern	Bildet ein bei 38° schmelzendes Bromid
Schmelzpunkt des Amides	78°	85°
Oxydation mit rauchender Salpetersäure	Säure $C_{11} H_{18} O_4$ Schmelzpunkt 111°	Sebacinsäure $C_{10} H_{18} O_4$ Schmelzpunkt 133°
Oxydation mit Kaliumpermanganat	Wird unter Zertrümmerung des Moleküls zu niederen Fettsäuren oxydirt	Sebacinsäure, Dioxyundecylsäure, i-k-Keto-oxy-Undecylsäure

Das Phenol des Cascarillöls.

Die von der freien Säure befreite ätherische Lösung des Öles wurde mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und alsdann zweimal mit je der dreifachen Menge des verwendeten Öles einprozentiger Kalilauge ausgeschüttelt. Nach der Trennung von der ätherischen Öllösung wurden die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten mit Äther gewaschen und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich eine starke Trübung und kresolartiger Geruch bemerkbar machten. Durch Ausschütteln mit Äther ging das in Freiheit gesetzte Phenol in diesen über. Die ätherische Lösung wurde nach dem Waschen mit destillier-

tem Wasser und Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum verdunstet. Es hinterblieb eine dunkelbraune, dickliche Flüssigkeit von stark ausgeprägtem Kresolgeruch.

Die Menge des so isolierten rohen Phenoles betrug 0,30 % des Öles.

Der Körper färbt sich mit konz. Schwefelsäure blutrot. Aus der Analyse ging hervor, dafs derselbe noch sehr unrein war, da sich aus den erhaltenen Zahlen kein Schlufs auf die prozentische Zusammensetzung ziehen liefs.

Analysen.

I. 0,1326 g lieferten 0,3654 g CO_2 u. 0,0936 g H_2O
II. 0,1030 g - 0,2835 g - - 0,0780 g -

Gefunden.

	I	II
C	75,15 %	75,06 %
H	7,84 -	8,41 -

Zwecks Reinigung wurde das Phenol in die Benzoylverbindung übergeführt.

Die Benzoylverbindung des Phenols.

Das Phenol wurde in schwach kaliumhydroxyd-haltigem Wasser gelöst und im Dampfbade eine halbe Stunde lang mit Benzoylchlorid erwärmt.

Die entstandene Benzoylverbindung wurde nach dem Auswaschen mit Wasser auf eine Thonplatte gestrichen und durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Sie bildet derbe rhombische Krystalle vom Schmelzpunkt 71°.

Da der Schmelzpunkt des Benzo-p-Kresols ebenfalls bei 71° liegt, mischte ich gleiche Teile Benzo-p-Kresol und der zu untersuchenden Verbindung innig. Der Schmelzpunkt dieses Gemisches lag bei 50° ca., also 21° niedriger als der jedes der beiden Einzelbestandteile; somit war an deren Identität nicht zu denken. Von Benzoesäureestern anderer Phenole besitzt noch das Benzoyleugenol den Schmelzpunkt

71°.[15]) Die Analyse ergab nun Zahlen, aus welchen sich thatsächlich die Formel des Benzoyleugenols

$$C_6H_3 \begin{cases} O \cdot CO\,C_6H_5 \\ O \cdot CH_3 \\ CH_2 - CH = CH_2 \end{cases}$$

berechnen läfst.

I. 0,0683 g Substanz lieferten 0,1893 g CO_2 u. 0,0361 g H_2O
II. 0,0750 g - - 0,2076 g - - 0,0420 g -

Berechnet für $C_{17}H_{16}O_3$	Gefunden I	Gefunden II
C 76,12 %	75,60 %	75,49 %
H 5,96 -	5,87 -	6,22 -

Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigte die berechnete Molekulargröfse. Sie wurde nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung mit dem Beckmann'schen Apparat vorgenommen.

Eine 2,198prozentige Lösung in Benzol zeigte die Gefrierpunktserniedrigung von 0,430°.

$$M = C\,\frac{p}{t} = \frac{49 \cdot 2{,}198}{0{,}430} = 250{,}5.$$

Das Molekulargewicht der Formel $C_{17}H_{16}O_3$ beträgt 268.

Das aus der Benzoylverbindung abgeschiedene Phenol.

Die zur Molekulargewichtsbestimmung gebrauchte Lösung der Benzoylverbindung wurde durch Destillation vom Benzol befreit und der Rückstand mit alkoholischer Kalilauge im Wasserbade verseift. Nach Verjagung des Alkohols wurde der verseifte Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Soda übersättigt, um alsdann mit Äther ausgeschüttelt zu werden. Der Verdampfungsrückstand des Äthers stellte das abgeschiedene reine Phenol dar. Dasselbe war flüssig, von gelblicher Farbe und zeigte keinen Kresolgeruch mehr, sondern roch ausgeprägt nach Eugenol. Es

[15]) H. Thoms, Pharm. Centralhalle 32, 366.

ist somit anzunehmen, dafs neben Eugenol Spuren von Kresol vorhanden sind, welche die spezifischen Eigenschaften der Hauptmenge maskieren.

Analyse des freien Eugenols.

0,0935 g lieferten 0,0649 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$	Gefunden
C 73,17 %	verunglückt
H 7,32 -	7,71 %

Ich nahm noch eine Siedepunktsbestimmung vor, welche ich jedoch mit dieser kleinen Menge nicht nach der üblichen Methode ausführen konnte, weshalb auf ein von Schleiermacher angegebenes Verfahren zurückgegriffen wurde.[16]) Dasselbe beruht auf der Ermittelung der Temperatur, bei welcher der Dampfdruck des betreffenden Körpers dem Luftdruck gleich ist, läfst sich mit wenigen Centigramm Substanz ausführen und liefert annähernd gute Resultate. Nach dieser Methode fand ich den Siedepunkt des Rohphenols bei 235°, als Mittel aus 4 Bestimmungen.

Der Siedepunkt des Eugenols liegt nach Thoms[17]) bei 246°.

Die Hauptmenge des in dem Cascarillöl enthaltenen Phenols kann als Eugenol angesprochen werden.

Prüfung des Öles auf Aldehyde und Ketone.

Zur Prüfung auf diese Körper schüttelte ich einen Teil der ätherischen Lösung des von Säure und Phenol befreiten Öles anhaltend mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung. Nach dem Zerlegen der wässerigen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure liefsen sich durch Ausschütteln mit Äther aus derselben nur unwägbare Spuren eines angenehm riechenden flüssigen Körpers isolieren, dessen Identifizierung seiner geringen Menge wegen nicht möglich war.

[16]) B. 1891. S. 944.

[17]) Ber. d. pharm. Ges. I, 283.

Infolge der Behandlung mit Natriumbisulfit hatte sich das Öl tief dunkel gefärbt, weshalb ich diesen Anteil von der weiteren Untersuchung ausschlofs.

Weitere Aufarbeitung des von Säure und Phenol befreiten Öles.

Aus der mittels Sodalösung und Kalilauge von Säure und Phenol befreiten ätherischen Lösung des Öles wurde nach dem Waschen derselben mit destilliertem Wasser und dem Trocknen mit Natriumsulfat der Äther durch Destillation entfernt. Der Destillationsrückstand zeigte in Geruch und Farbe noch fast völlig die Eigenschaften des ursprünglichen Öles.

Orientierende Versuche.

Prüfung auf veresterte Säuren oder veresterte Phenole.

Um die An- und Abwesenheit veresterter Säuren oder Phenole zu konstatieren, kochte ich 30 g des von Äther befreiten Öles mit 150 g 2 prozentiger alkoholischer Kalilauge 2 Stunden lang am Rückflufskühler und destillierte alsdann den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Das Destillat trübte sich stark beim Vermischen mit Wasser und besafs einen sehr angenehmen Geruch; daher mischte ich den Kolbeninhalt so oft mit Alkohol, um denselben wieder abzudestillieren, bis das Destillat beim Vermischen mit Wasser nur noch opalisierte.

Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser aufgenommen und mit Äther vom Unverseiften befreit, die klare wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit Soda übersättigt, mit Äther ausgeschüttelt, dann wieder angesäuert und nochmals ausgeschüttelt. Aus beiden ätherischen Ausschüttelungen liefsen sich nur Spuren schmieriger Substanz isolieren; es waren somit weder nennenswerte Mengen einer veresterten Säure noch eines veresterten Phenols vorhanden.

Der mit Alkohol übergetriebene Anteil war farb-

los, roch sehr angenehm, siedete zwischen 160 und 170° und erwies sich als ein Terpengemisch.

Der unverseift gebliebene und nicht mit Alkohol übergetriebene Anteil wurde in der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, vom Äther befreit und in folgende Fraktionen zerlegt, welche ich analysierte, um die Verteilung des Sauerstoffs in diesem Anteile des Öles zu ermitteln.

Fraktion	I	190—200°	siedend
-	II	205—220°	-
-	III	255—260°	-
-	IV	260—270°	-
-	V	270—280°	-

Analysen:

I.	0,1591 g	lieferten	0,4862 g	CO_2	und	0,1634 g	H_2O.	
II.	0,1630 g	-	0,4996 g	-	-	0,1690 g	-	
III.	0,2375 g	-	0,7440 g	-	-	0,2420 g	-	
IV.	0,2054 g	-	0,6420 g	-	-	0,2064 g	-	
V.	0,2818 g	-	0,8654 g	-	-	0,2804 g	-	

Gefunden:

	I	II	III	IV	V
C	83,34 %	83,58 %	85,48 %	85,24 %	83,75 %
H	11,41 -	11,51 -	11,33 -	11,18 -	11,05 -
O	5,25 -	4,91 -	3,19 -	3,58 -	5,20 -

Abtreiben der Terpene mit Alkohol.

Wie aus obigen Vorarbeiten erhellt, hatte ich auf Ester keine Rücksicht zu nehmen, und wandte ich mich daher alsbald der Isolierung der Terpene zu. Zu diesem Zweck machte ich mir die obige Beobachtung nutzbar, dafs die Terpene mit Alkohol überdestillierbar sind, und so von den höher siedenden Bestandteilen des Cascarillöles getrennt werden können. Diese Methode ist, ob in allen Fällen, müfsten entsprechende Versuche ergeben, geeignet, die einfachen Terpene von den höher siedenden Sesquiterpenen und sauerstoffhaltigen Körpern auf bequemem Wege zu

trennen; man erspart so zum Teil das überaus lästige und zeitraubende Fraktionieren.

Das säure- und phenolfreie Öl wurde so oft mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gemischt und dieser im Wasserbade aus einem gewöhnlichen Kolben mit vorgelegtem Liebigschen Kühler wieder abdestilliert, bis das Destillat sich mit Wasser nur noch schwach trübte. Aus den vereinigten Destillaten wurde durch Mischen derselben mit dem mehrfachen Volumen Wasser das Terpengemisch abgeschieden und im Scheidetrichter von der wässerig-alkoholischen Flüssigkeit getrennt. Durch Destillation der letzeren mit Wasserdampf und erneute Behandlung des Destillates in der oben angegebenen Weise liefsen sich noch weitere, jedoch sehr geringe Mengen isolieren.

Das so erhaltene Terpengemisch war nach dem Trocknen mit Natriumsulfat klar und wasserhell, von angenehmem Geruche; die Menge betrug 32 % des verarbeiteten Öles. Der Siedepunkt lag gegen 160°, das optische Drehungsvermögen war sehr gering,

$$A_D = -0{,}36 \text{ bei } 15° \text{ im } 2 \text{ cm-Rohr.}$$

Analysen.

I. 0,1684 g lieferten 0,5388 g CO_2 u. 0,1728 g H_2O
II. 0,1284 g - 0,4026 g - - 0,1275 g -

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{18}$	I	II
C	88,24 %	87,00 %	87,23 %	87,98 %
H	11,76 -	13,00 -	11,40 -	11,35 -

Fraktionierung des Terpengemisches.

Durch sehr lange fortgesetztes Fraktionieren im luftverdünnten Raum gelang es mir, das Terpengemisch in zwei ziemlich konstant siedende Anteile zu zerlegen.

Fraktion I 90—95° } bei 100 mm Druck.
- II 105—110° }

Fraktion I machte, unter Berücksichtigung der beim Fraktionieren unvermeidlichen Verluste, etwa $^1/_3$, Fraktion II $^2/_3$ des Terpengemisches aus.

Fraktion I des Terpengemisches.

Der Körper ist von angenehmem, etwas an Pinen erinnerndem Geruch. Die Chloroformlösung wird beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure hellrot, durch nachfolgendes Erwärmen dunkelrot.

Physikalische Konstanten.

Specif. Gewicht bei 20° im 10 ccm-Pyknometer = 0,845.
$A_D = +2{,}11$ bei 21° im 10 cm-Rohr
also $[\alpha]_D = +2{,}49$ bei 21°.

Siedepunkt 90—95° bei 100 mm Druck
- 155—157° - 760 - -

Analysen.

Nach der Analyse hat der Körper die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ und ist demnach ein Terpen.

I. 0,1306 g Substanz lieferten 0,4192 g CO_2 u. 0,1366 g H_2O
II. 0,1080 g - - 0,3490 g - - 0,1120 g -

Berechnet für $C_{10}H_{16}$	Gefunden I	Gefunden II
C 88,24 %	87,54 %	88,13 %
H 11,76 -	11,62 -	11,48 -

Siedepunkt und specifisches Gewicht dieses Terpens liegen nahe denen des Pinens, welches bei 155° siedet und das specifische Gewicht 0,858 bei 20° besitzt. Aus dem chemischen Verhalten jedoch geht hervor, dafs der Körper nicht mit Pinen identisch ist.

Versuche zur Darstellung des Chlorhydrats. $C_{10}H_{16}HCl$.

1. Durch Sättigen mit HCl-Gas.

In 5 g des Terpens wurde unter Eiskühlung und absolutem Abschlufs von Feuchtigkeit 5 Stunden lang trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Das Reaktionsprodukt war flüssig und dunkel gefärbt, zum Teil verharzt, selbst durch längeres Stehenlassen war es nicht zum Krystallisieren zu bringen.

Pinen liefert unter denselben Bedingungen, wie ich mich durch einen Kontrollversuch überzeugte, das bei 125° schmelzende Pinenmonochlorhydrat $C_{10} H_{16} H Cl$.

Das Salzsäureprodukt des Terpens aus dem Cascarillöl wurde mit Wasser gewaschen, in ätherischer Lösung getrocknet, vom Äther befreit und ein Versuch gemacht, dasselbe durch Destillation zu reinigen. Dieser Versuch mifslang, weil sich beim Erhitzen Salzsäure abspaltete. Es war also nach diesem Verfahren kein zur Analyse geeignetes Produkt zu erhalten.

2. Durch Behandlung mit Eisessig-Chlorwasserstoff.

Als ein sehr geeignetes Verfahren, das Chlorhydrat rein zu erhalten, ohne es der Destillation unterwerfen zu müssen, erwies sich die Behandlung mit Eisessig-Chlorwasserstoff, das heifst Eisessig, welcher unter Kühlung mit Chlorwasserstoff völlig gesättigt ist. 25 g desselben wurden in einem Glasstöpselgläschen mit 5 g des Terpens überschichtet, das Glas gut verschlossen und in den Eisschrank gestellt. Nach ca 24 Stunden war völlige Mischung eingetreten, nach weiterem 2tägigem Stehen hatte sich das in dem Gemisch unlösliche Chlorhydrat an der Oberfläche abgeschieden. Es wurde im Scheidetrichter vom Eisessig getrennt, vielfach mit Wasser gewaschen, in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und vom Äther befreit.

Das so dargestellte Chlorhydrat bildet eine hellbräunliche Flüssigkeit von kampherartigem Geruch. Die Analyse ergab, dafs ein Molekül H Cl angelagert worden, also eine dem Pinenmonochlorhydrat analoge Verbindung $C_{10} H_{16} H Cl$ entstanden ist.

0,1300 g lieferten 0,1110 g Ag Cl, entsprechend 0,0275 g Cl.

Berechnet für $C_{10} H_{16} H Cl$	Gefunden
Cl 20,58 %	21,15 %

Das Bromid $C_{10} H_{16} Br_2$.

Die Bromierung ergab, dafs das Terpen 2 Atome Brom addiert und daher zur Gruppe des Pinens und

Camphens gehört. Es tritt jedoch leicht eine Überbromierung ein, wie mich der erste Versuch lehrte.

Erster Versuch.

4 g des Terpens wurden in der doppelten Gewichtsmenge Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Brom, gleichen Molekülen, versetzt. Das Brom entfärbte sich momentan. Nach 12stündigem Stehen hatte das Gemisch rötliche Farbe angenommen; ich setzte noch überschüssiges Brom hinzu und goſs das Ganze sofort auf einige Stückchen Eis; nach dem Schmelzen desselben schied sich ein rötliches Öl ab, welches mit Äther aufgenommen und in dieser Lösung erst mit 1prozentiger Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung im Vakuum verblieb ein gelblich gefärbtes, schweres Öl von angenehmem Geruch, welches keine zutreffenden Analysenzahlen lieferte.

Analysen.

I. 0,1500 g lieferten 0,2210 g Ag Br entsprechend 0,0940 g Br
II. 0,1430 g - 0,2113 g Ag Br - 0,0899 g

Berechnet für		Gefunden	
$C_{10}H_{16}Br_2$	$C_{10}H_{16}Br_4$	I	II
Br 54,05 %	70,17 %	62,67 %	62,82 %

Zweiter Versuch.

Das Terpen wurde in gleichen Gewichtsteilen Eisessig gelöst, und unter guter Kühlung durch eine Kältemischung aus einer Bürette allmählich eine konzentrierte Lösung von Brom in Eisessig zufliefsen gelassen bis zur eben bestehen bleibenden Gelbfärbung. Das Produkt wurde alsbald in Wasser gegossen, von diesem getrennt, mehrmals in Alkohol gelöst und daraus wieder mit Wasser abgeschieden, dann mit Wasser gewaschen, mit Äther aufgenommen, in dieser Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und schliefslich im Vakuum vom Äther befreit.

Das so erhaltene Bromid bildete eine ölige, schwere Flüssigkeit, war völlig farblos und roch angenehm aromatisch.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C_{10} H_{16} Br_2$.

Analyse.

0,1592 g lieferten 0,2052 g Ag Br entsprechend 0,0873 g Br.

Berechnet für $C_{10} H_{16} Br_2$	Gefunden
Br 54,95 %	54,77 %

Das Nitrosochlorid $C_{10} H_{16} NO Cl$.

Als das geeignetste Verfahren, das Nitrosochlorid darzustellen, ermittelte ich nach mehreren vergeblichen Versuchen, folgendes:

6 g Terpen,
6 - Amylnitrit,
6 - Eisessig

wurden gemischt, das Gemisch auf 10 Reagensgläser verteilt und unter guter Kühlung nach und nach mit Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19 versetzt. Die nach mehrstündigem Stehen erscheinende Krystallisation wurde abgesaugt und mit Alkohol ausgewaschen. Nach dem Trocknen bildete sie ein rein weifses Pulver vom Schmelzpunkt 91—92°. Bei 500facher Vergröfserung waren Bündel von nadelförmigen Krystallen zu erkennen. Der Körper färbte sich nach kurzer Aufbewahrung gelb bis rot, die Ausbeute betrug nur gegen 10 %.

Zur Kontrolle stellte ich mir aus rektifiziertem Terpentinöl die analoge Verbindung des Pinens dar. Dieselbe schmolz bei 102° (nach den Angaben der Litteratur bei 103°) und zeigte schon dem bloſsen Auge sichtbare deutlich krystallinische Struktur. Unter dem Mikroskop betrachtet erwies sich die Krystallform als völlig abweichend von der obigen; es zeigten sich rhombische Blättchen oder Bruchteile solcher.

Das Nitrolpiperid $C_{10}H_{16}\begin{matrix}NO\\ N C_5 H_{10}\end{matrix}$.

1 g Nitrosochlorid wurde allmählich in eine im Wasserbade erwärmte Auflösung von 1 g Piperidin in 30 ccm Alkohol eingetragen. Nach eingetretener Lösung wurde das Gemisch in eine konzentrierte Kochsalzlösung filtriert. Das krystallinisch abgeschiedene Nitrolpiperid liefs sich nach dem Absaugen und Auswaschen aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und schmolz dann bei 112°. Wegen seiner aufserordentlichen Zersetzlichkeit ist es nicht zur Analyse geeignet.

Pinennitrolpiperid schmilzt bei 118—119°.

Fraktion II des Terpengemisches.

Die zweite Fraktion des mit Alkohol übergetriebenen Terpengemisches zeigte den charakteristischen Geruch des Limonens. In Chloroformlösung wurde sie mit konzentrierter Schwefelsäure intensiv rot, beim Erwärmen tief dunkelrot.

Physikalische Konstanten.

Specif. Gewicht bei 20° im 50 ccm-Pyknometer = 0,851.

$A_D = -3{,}35$ bei 22° im 10 cm-Rohr

also $[\alpha]_D = -3{,}94$ bei 22°.

Siedepunkt 105—110° bei 100 mm Druck

- 170—173° - 760 - -

Während Geruch und Siedepunkt dieser Fraktion auf Limonen hindeuten, — Limonen siedet bei 175° — liefsen sich die Analysenzahlen nicht mit der Formel $C_{10}H_{16}$ in Einklang bringen, auch war das gefundene specifische Gewicht zu hoch (Limonen bei 20° 0,846). Es lag die Vermutung nahe, dafs es sich hier um das Gemisch eines Terpens, wahrscheinlich Limonen, mit dem schon häufig in ätherischen Ölen angetroffenen Cymol handele. Meine Analysen stimmen gut auf ein Gemisch von etwa 60 % Cymol und 40 % Limonen.

Analysen.

I. 0,1124 g lieferten 0,3656 g CO_2 und 0,1112 g H_2O
II. 0,1613 g - 0,5258 g - - 0,1614 g -

Berechnet für

	$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{16}$	$\begin{cases} C_{10}H_{14}\ 60\ \% \\ C_{10}H_{16}\ 40\ \% \end{cases}$	I	II
C	89,56 %	88,24 %	89,03 %	88,70 %	88,90 %
H	10,44 -	11,76 -	10,97 -	10,99 -	11,12 -

Cymol siedet bei 175°, ebenso wie Limonen; eine Trennung dieser beiden Körper durch fraktionirte Destillation ist somit ausgeschlossen. Ich mufste infolgedessen mich darauf beschränken, eine Charakterisierung des Terpens zu versuchen und das Cymol nachzuweisen.

Verhalten gegen Chlorwasserstoff.

Wie bei der Fraktion I versuchte ich auch hier zunächst die Darstellung des Chlorhydrats durch Sättigen des Terpens mit Salzsäuregas unter Abschlufs von Feuchtigkeit bei guter Kühlung. Das Resultat war ein negatives, es entstand ein verharztes, unbrauchbares Produkt.

Durch die Behandlung mit Eisessig-Chlorwasserstoff, wie ich sie bei Fraktion I angegeben habe, erhielt ich eine sehr geringe Menge eines flüssigen Additionsproduktes, welches in derselben Weise, wie dort angegeben, gereinigt wurde. Aus der geringen Ausbeute ist schon auf das Vorhandensein eines kleinen Prozentsatzes von Terpen zu schliefsen.

Das Chlorhydrat war hellbräunlich, flüssig und roch angenehm. In reinem Zustande hat es offenbar die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}HCl$; die Analyse ergab einen etwas zu hohen Chlorgehalt, was bei der Darstellung aus einem Gemische und der Schwierigkeit einer Reinigung nicht weiter auffällig ist.

Analyse.

0,1140 g lieferten 0,1168 g Ag Cl, entsprechend 0,0281 g Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{16}HCl$	Gefunden
Cl 20,58 %	24,65 %

Limonenmonochlorhydrat ist ebenfalls ein Öl.

Verhalten gegen Brom.

Das Bromadditionsprodukt wurde nach dem bei Fraktion I unter «Bromid, zweiter Versuch» angegebenen Verfahren dargestellt. Es bildete ebenfalls ein farbloses, schweres, aromatisch riechendes Öl. Aus seiner Zusammensetzung geht hervor, dafs das Ausgangsprodukt kein reines Terpen ist, denn es erreichte nicht einmal den für 2 aufgenommene Brom-Atome nötigen Brom-Gehalt.

Analyse.

0,2004 g lieferten 0,2438 g Ag Br, entsprechend 0,1037 g Br.

Berechnet für $C_{10}H_{16}Br_2$	Gefunden
Br 54,05 %	51,75 %

Der Versuch, ein krystallisierbares Nitrosochlorid zu erhalten, schlug fehl.

Nachweis des Cymols.

Darstellung des cymolsulfosauren Baryums.

Für das Cymol charakteristisch ist das cymolsulfosaure Baryum $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$, welches in glänzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen krystallisiert und sein Krystallwasser bei 100° völlig verliert. Es gelang mir auf folgende Weise, diesen charakteristischen Körper aus der Fraktion II zu isolieren.

5 g der Fraktion wurden mit 25 g konzentrierter Schwefelsäure 4 Stunden lang im Dampfbade erwärmt und nach dem Erkalten vorsichtig in 400 ccm Wasser gegossen. Die bräunlich gefärbte Lösung wurde nach dem völligen Neutralisieren mit Baryumcarbonat filtriert und auf 20 ccm eingedampft. In der Kälte schieden sich Krystallwarzen ab, welche beim Umkrystallisieren aus Wasser in kleinen glänzenden Blättchen herauskamen. Diese wurden auf Thon gestrichen und im Exsiccator getrocknet. Die Analyse ergab die Zusammensetzung des cymolsulfosauren Baryums.

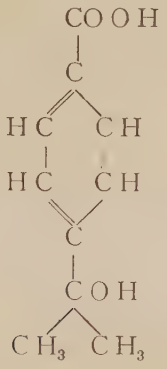
0,1644 g verloren durch Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz 0,0140 g Wasser.

Dieselbe Substanz lieferte 0,0636 g $BaSO_4$ = 0,0371 g Ba.

Berechnet auf $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$		Gefunden
H_2O	8,75 %	8,46 %
Ba	22,20 -	22,56 -

Oxydation.

Cymol liefert bei energischer Oxydation mit Kaliumpermanganat die bei 155—156° schmelzende p-Oxyisopropylbenzoesäure.[18])



4 g der Fraktion wurden mit einer Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 360 g Wasser 12 Stunden lang auf dem Dampfbade in einem Kolben mit Rückflufskühler unter häufigem Umschütteln erwärmt. Nach dem Entfärben des erkalteten Reaktionsgemisches mit Natriumbisulfit wurde dasselbe filtriert, zur Trockne eingedampft, und der Salzrückstand $^1/_2$ Stunde lang mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol nimmt das Kaliumsalz der Säure auf. Der Verdampfungsrückstand des heifs filtrierten Alkohols wurde in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Dieser hinterliefs beim Verdunsten die schön krystallisierende Säure; sie schmolz bei 153—154°, nach dem Umkrystallisieren bei

[18]) Liebig's Annalen 264 (1891) 10.

155°, war also mit dem Oxydationsprodukt des Cymols, welches bei 155 - 156° schmelzen soll, identisch.

Es ist im Vorhergehenden wohl zur Genüge dargethan worden, dafs in der Fraktion II des Terpengemisches ein Gemisch von Cymol mit einem Terpen, offenbar Limonen, vorliegt. Ich stelle hier in einer Tabelle noch die specifischen Gewichte, Siedepunkte und Analysenzahlen von Limonen, Cymol und einem Gemisch beider, sowie der Fraktion II zusammen.

	Cymol	Limonen	Cymol 60 % Limonen 40 %	Fraktion II
Analysenzahlen	C 89,56 % H 10,44 -	C 88,24 % H 11,76 -	C 89,03 % H 10,97 -	C 88,88 H 11,05 Durchschnitt
Spec. Gewicht bei 20°	0,856	0,846	0,849	0,851
Siedepunkte	175°	175°		170/173°

Untersuchungen der von den einfachen Terpenen befreiten hochsiedenden Anteile des Öles.

Das von den einfachen Terpenen und dem Cymol durch Destillation mit Alkohol befreite Öl wurde der fraktionierten Destillation bei 100 mm Druck unterworfen. Hierbei erhielt ich noch eine sehr geringe Menge der niedrig siedenden Terpene. Durch äufserst mühsames und sehr lange fortgesetztes Fraktionieren gelang es mir, folgende konstant siedenden Anteile zu isolieren.

1. 178—181°
2. 185—190°
3. 210—220°

} bei 100 mm Druck.

No. 1 und 3 machten je etwa $^1/_6$, No. 2 die Hälfte des terpenfreien Öles aus, in dem Kolben verblieb ein sehr dickflüssiger Anteil.

Ich prüfte das Verhalten dieser Fraktionen gegen Chloralhydratlösung, um einen Schlufs auf ihren Sauerstoff-

gehalt ziehen zu können. Nach Mauch[19]) vermag 80prozentige Chloralhydratlösung sauerstofffreie ätherische Öle nur in sehr geringem Mafse, 60prozentige dieselben gar nicht zu lösen. Sauerstoffhaltige Anteile der Öle hingegen lösen sich in 60prozentiger Chloralhydratlösung schwer, leicht in 80prozentiger. So ermittelte ich, dafs Fraktion 1 und 2 fast sauerstofffrei, Fraktion 3 hingegen sauerstoffhaltig ist.

Fraktion 1.

Fraktion 1 ist hellgelb, vom Geruch des Cascarillöls, löst sich sehr schwer in 80prozentiger, gar nicht in 60prozentiger Chloralhydratlösung. In Chloroformlösung mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt färbt sie sich intensiv rot und ändert diese Farbe beim Erwärmen nicht.

Physikalische Eigenschaften.

Spec. Gewicht bei 20° im 10 ccm-Pyknometer 0,911.

$A_D = +21{,}40$ im 10 cm-Rohr bei 22°

$[\alpha]_D = +23{,}49$ bei 22°.

Siedepunkt = 178—181° bei 100 mm Druck

" = 255—257° bei mittlerem Luftdruck.

Siedepunkt und specifisches Gewicht sprechen dafür, dafs der Körper ein Sesquiterpen ist.[20])

Die Analyse ergab wenig gut stimmende Zahlen, offenbar infolge eines Sauerstoffgehaltes, welcher durch das häufige Fraktionieren aufgenommen wird, trotz der Anwendung des Vakuums.

Analyse.

0,0974 g lieferten 0,3090 g CO_2 und 0,1000 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$	Gefunden
C 88,24 %	86,52 %
H 11,76 "	11,38 "

[19]) Inaugural-Dissertation, Strafsburg 1898. Pharm. chem. Inst.

[20]) Jahresber. d. Chemie u. Pharmacie 1872. S. 450.

Zwei Versuche, den Körper vom Sauerstoffgehalt zu befreien, welche ich auch bei der Fraktion 2 anwandte und dort beschreiben werde, mifslangen.

Es glückte mir weder, ein Chlorhydrat, noch ein analysenfreies Bromid oder ein Nitrosochlorid zu erhalten. Sämtliche Operationen, welche ich mit diesem Körper mit negativem Erfolge vornahm, brachte ich auch bei Fraktion 2 in Anwendung und werde ich dort näher darauf eingehen.

Fraktion 2.

Fraktion 2 ist ebenfalls hellgelb und vom Geruche des Cascarillöls, sie verhält sich gegen Chloralhydratlösung wie Fraktion 1. In Chloroformlösung mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt färbt sie sich intensiv rot, beim Erwärmen violett.

Physikalische Konstanten.

Spec. Gewicht bei 20° im 50 ccm-Pyknometer 0,924.

$A_D = +6{,}80$ im 10 cm-Rohr bei 24°

$[\alpha]_D = +7{,}36$ bei 24°.

Siedepunkt 185—190° bei 100 mm Druck

- 260—265° - 760 - -

Dieser Körper macht den Hauptanteil des Cascarillöls aus. Er ist nach Siedepunkt und spec. Gewicht ein Sesquiterpen, was durch die Molekulargewichtsbestimmung bestätigt wurde. Auch hier ergab die Analyse eine Verunreinigung durch anhaftenden Sauerstoff.

Molekulargewichtsbestimmung.

Dieselbe wurde im Beckmann'schen Apparate nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung vorgenommen.

Eine 1,72 prozentige Lösung in Eisessig zeigte eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,345°.

$$M = C\,\frac{p}{t} = \frac{39 \cdot 1{,}72}{0{,}345} = 195.$$

Das Molekulargewicht der Formel $C_{15}H_{24}$ beträgt 204.

Analyse.

0,1322 g Substanz lieferten 0,4204 g CO_2 u. 0,1340 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden
C 88,24 %	86,73 %
H 11,76 -	11,26 -

Versuche, den Körper vom Sauerstoff zu befreien.

Ich hoffte, mir die erwähnte Lösungsfähigkeit konzentrierter Chloralhydratlösungen für sauerstoffhaltige Anteile der ätherischen Öle zu nutze machen zu können, um aus dem zu untersuchenden Sesquiterpen die letzteren zu entfernen.

Zu diesem Zweck schüttelte ich 5 g des Körpers mit einem reichlichen Überschufs von 80 prozentiger Chloralhydratlösung längere Zeit, liefs absetzen und isolierte das Terpen im Scheidetrichter, um es alsdann mit Wasser zu waschen und schliefslich zu trocknen. Bei hierauf folgender Rektifizierung ging der gröfste Teil fast farblos bei 260—262° über, war jedoch nicht zur Analyse geeignet, da kleine Mengen Chloralhydrat, die sich durch den Geruch zu erkennen gaben, fest anhafteten und das Terpen verunreinigten.

Ein zweiter Reinigungsversuch gründete sich auf das von mir beobachtete Verhalten, dafs Methylalkohol die Sesquiterpene nur in ganz geringem Mafse, hingegen aufserordentlich leicht die höher siedenden, sauerstoffhaltigen Anteile zu lösen vermag. Ich schüttelte daher einen Teil des Sesquiterpens anhaltend mit Methylalkohol, trennte von demselben und reinigte durch Rektifikation. Die Analyse ergab leider, dafs die Behandlung ohne Einfluss auf den Körper ist.

0,1247 g Substanz lieferten 0,4046 g CO_2 u. 0,1264 g H_2O.

Berechnet auf $C_{15}H_{24}$	Gefunden
C 88,24 %	86,85 %
H 11,76 -	11,26 -

Verhalten gegen Salzsäure.

Erster Versuch. Das Sesquiterpen wurde im doppelten Volumen Äther gelöst, in die Lösung unter Eiskühlung und

völligem Abschluſs von Feuchtigkeit 3 Stunden lang trocknes Salzsäuregas eingeleitet und das Reaktionsprodukt 3 Tage lang im verschlossenen Gefäſs sich selbst überlassen. Nach dem Absaugen des Äthers im Vakuum hinterblieb eine halbflüssige, braune, verharzte Masse, absolut ungeeignet für weitere Bearbeitung.

Zweiter Versuch. Einen zweiten Versuch zur Darstellung des Chlorhydrats nahm ich in der früher beschriebenen Weise mit Eisessig-Chlorwasserstoff vor. Es schied sich auch nach wochenlangem Stehen in der Kälte keine Spur der Verbindung ab, sondern das Reaktionsgemisch stellte eine gleichmäſsige, violette Flüssigkeit dar.

Verhalten gegen Brom.

Das Sesquiterpen wurde in gleichen Teilen Eisessig gelöst und unter Eiskühlung eine konzentrierte Lösung von Brom in Eisessig zutropfen gelassen. Zuerst trat intensive Violettfärbung ein, welche bei weiterem Zusatz in indigoblau, schliefslich in schmutzigbraun und schmutzigviolett überging; in diesem Stadium trat Bromwasserstoff-Entwickelung auf, weshalb ich das Produkt sofort in Wasser gofs. Es schied sich ein grünliches, halbflüssiges, schmieriges Produkt ab, welches allen Reinigungsversuchen widerstand.

Versuch, Wasser an die Sesquiterpene anzulagern.

Ich versuchte auf folgende Weise eine Wasseraufnahme zu bewirken, um den Körper in einen Alkohol $C_{15} H_{26} O$ überzuführen.

6 g des Sesquiterpens wurden gelöst in einem Gemisch von

200 g Eisessig
4 g konz. Schwefelsäure
8 g Wasser.

Diese Lösung wurde 3 Stunden auf dem Dampfbade erwärmt und das dunkelgefärbte Reaktionsgemisch der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Nach dem

Sättigen mit Soda wurde das Destillat mit Äther ausgeschüttelt und der Verdampfungsrückstand des Äthers rektifiziert; der Hauptanteil ging bei 260—265° über und erwies sich nach der Analyse als unverändertes Sesquiterpen.

0,1182 g lieferten 0,3762 g CO_2 und 0,1189 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{24}$	Gefunden
C 88,24 %	86,80 %
H 11,76 -	11,18 -

Fraktion 1 wie Fraktion 2 sind auf Grund meiner Untersuchungen zweifellos als allerdings noch unreine Sesquiterpene zu betrachten. Diese völlig zu reinigen und zu charakterisiren resp. zu identifizieren ist nach dem heutigen Stande der Kenntnis der Terpene noch unmöglich. Nach ihren Eigenschaften, welche von denen der bekannteren Sesquiterpene abweichen, ist anzunehmen, dafs sie sich später vielleicht als neue, dem Cascarillöl eigentümliche Körper erweisen werden; möglicherweise sind sie auch mit einem oder dem anderen der zahllosen, teils benannten, teils unbenannten, aber noch wenig charakterisierten Sesquiterpene identisch.

Fraktion 3.

Fraktion 3 stellt ein schön sattgrün gefärbtes Öl von angenehmem Geruch dar. Sie löst sich, wenn auch schwer, in 60prozentiger, ziemlich leicht in 80prozentiger Chloralhydratlösung und dokumentiert sich so als sauerstoffhaltigen Körper. Die Chloroformlösung wird durch konzentrierte Schwefelsäure tief dunkelrot, beim Erwärmen dunkel violettrot gefärbt.

Physikalische Konstanten.

Spec. Gewicht bei 20° im 10 ccm-Pyknometer 0,977.

A_D bei 24° im 2 cm-Rohr = — 1,45

$[\alpha]_D$ = — 7,30 bei 24°.

Siedepunkt 210—220° bei 100 mm Druck

- 280—290° - 760 - -

Der Körper erstarrt auch bei sehr starker Abkühlung nicht, sondern wird nur aufserordentlich dickflüssig.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}O$.

Analysen.

I. 0,1494 g Substanz lieferten 0,4514 g CO_2 und 0,1448 g H_2O
II. 0,0962 g - - 0,2890 g - - 0,0917 g -

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{15}H_{26}O$	$C_{15}H_{24}O$	I	II
C	81,08	81,81	82,41 %	81,93 %
H	11,71	10,91	10,77 -	10,59 -

Der Körper läfst sich acetylieren und benzoylieren, erweist sich demnach als ein Alkohol. Aus den Analysen geht hervor, dafs hier ein von den gewöhnlichen Sesquiterpenalkoholen verschiedener Körper vorliegt.

Acetylierung.

2 g wurden in 10 g Essigsäureanhydrid gelöst und mit 2 g geschmolzenem Natriumacetat 3 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 50 ccm Wasser im Dampfbade bis zur völligen Zerstörung des Essigsäureanhydrids erwärmt und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Die gewaschene und getrocknete ätherische Lösung hinterliefs beim Eindunsten im Vakuum eine bräunliche, dickliche Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch. Eine Reinigung durch Destillation war bei der kleinen, verfügbaren Menge ausgeschlossen; auch war bei dem hohen Siedepunkt eine Zersetzung zu befürchten. Aus den Analysenzahlen geht hervor, dafs eine fast vollständige Acetylierung stattgefunden hat und nur noch wenig unveränderter Alkohol beigemischt ist.

Analysen.

I. 0,0824 g Substanz lieferten 0,2382 g CO_2 u. 0,0713 g H_2O.
II. 0,0993 g - - 0,2870 g - - 0,0855 g -

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_{15}H_{24}O$	$C_{15}H_{25}OCOCH_3$	$C_{15}H_{23}OCOCH_3$	I	II
C	81,81 %	77,27 %	77,86 %	78,80 %	78,82 %
H	10,91 -	10,61 -	9,92 -	9,61 -	9,56 -

Auch die gefundene Acetylzahl spricht für eine fast völlige Acetylierung:

1,6069 g Substanz brauchten zur Verseifung 0,3005 g K O H, entsprechend 0,3220 g $C H_3 CO O H$.

Berechnet für $C_{17} H_{26} O_2$	Gefunden
Acetylzahl 214	187
Essigsäure 22,90 %	20,04 %

Benzoylierung.

2 g des Alkohols wurden mit 3 g Benzoesäureanhydrid im Einschmelzrohr 3 Stunden lang auf 150° erhitzt und das Reaktionsprodukt oft und anhaltend mit 2prozentiger Natriumcarbonatlösung bis zur völligen Entfernung überschüssigen Benzoesäureanhydrids geschüttelt. Alsdann wurde das Produkt mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat entwässert. Der Verdampfungsrückstand des Äthers stellte ein dickes Öl von lieblichem Geruch dar.

Die Analyse lieferte die Gewifsheit, dafs eine fast völlige Benzoylierung stattgefunden hatte.

0,1629 g Substanz lieferten 0,4822 g CO_2 und 0,1224 g $H_2 O$.

	Berechnet für			Gefunden
	$C_{15} H_{24} O$	$C_{15} H_{25} O CO C_6 H_5$	$C_{15} H_{23} O CO C_6 H_5$	
C	81,81 %	80,98 %	81,48 %	80,74 %
H	10,91 -	9,20 -	8,64 -	8,35 -

Zum ferneren Beweis der eingetretenen Benzoylierung verseifte ich die Verbindung durch Kochen mit Kalilauge, trennte durch Äther das Unverseifte von der wässerigen Flüssigkeit und zerlegte diese mit verdünnter Schwefelsäure. Die abgeschiedene Säure schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 121°, Benzoesäure soll bei 121,4° schmelzen.

Reduktionsversuch.

4 g des Alkohols wurden mit 24 g Äthylalkohol gemischt und zu dem Gemisch allmählich 4 g fein zerschnittenes metallisches Natrium gefügt. Die Lösung der letzten

Natriumteilchen wurde durch vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser beschleunigt. Das Reaktionsgemisch wurde alsdann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und das Destillat mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand der getrockneten ätherischen Lösung ging hauptsächlich bei 280—285° über. Nach der Analyse hat nur eine sehr geringe Veränderung stattgefunden und ist hieraus zu schliefsen, dafs der Alkohol $C_{15}H_{24}O$ gegen Reduktionsmittel ziemlich beständig ist.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O$	Gefunden
C 81,81 %	83,44 %
H 10,91 -	11,07 -

Oxydationsversuche.

Sowohl Kaliumdichromat in Eisessiglösung wie Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wurden lebhaft reduziert. Krystallisierbare Oxydationsprodukte liefsen sich nicht isolieren. Die geringe Menge schmieriger Produkte konnte aus Mangel an Material einer eingehenden Untersuchung nicht unterzogen werden.

Der höchstsiedende Anteil des Öles.

Der bei der Fraktionierung des von den einfachen Terpenen befreiten Öles in der Retorte verbliebene hochsiedende Rückstand (siehe S. 34) besteht offenbar aus einer ganzen Reihe kleiner Mengen von sauerstoffhaltigen Körpern, welche wahrscheinlich dem Alkohol $C_{15}H_{24}O$ verwandt sind. Er ging bei 45 mm Druck in dem Intervall von 200—260° über und liefs sich in Fraktionen zerlegen, welche mit steigendem Siedepunkte dunkelgrüner und dicklicher wurden. An eine Trennung dieser Körper durch Destillation ist nicht zu denken, und mufsten sie daher bei der Untersuchung unberücksichtigt bleiben.

Der letzte Destillationsrückstand bildete ein schwarzbraunes, glänzendes, leicht zerreibliches Harz, welches unvollständig in Alkohol, leicht in Äther, Aceton und Eisessig löslich ist; seine Menge beträgt gegen 1 % des verarbeiteten Öles.

Die prozentische Zusammensetzung des Cascarillöls.

Auf Grund der vorstehend mitgeteilten Untersuchungsergebnisse läfst sich die prozentische Zusammensetzung wie folgt ausdrücken:

Freie Säure 2,10 %	
Cascarillsäure $C_{11} H_{20} O_2$ (Sdp. 268—270°)	2,00 %
Palmitinsäure $C_{16} H_{32} O_2$	0,08 -
Stearinsäure $C_{18} H_{36} O_2$	0,02 -
Eugenol $C_{10} H_{14} O_2$ (nebst Spuren von Kresol) .	0,30 -
Terpen $C_{10} H_{16}$ vom Siedepunkt 155—157° . .	10,00 -
Links-Limonen	8,80 -
Cymol.	13,20 -
Sesquiterpen $C_{15} H_{24}$ vom Siedepunkt 255—257°	10,50 -
- $C_{15} H_{24}$ - - 260—265°	33,00 -
Alkohol $C_{15} H_{23} OH$	11,00 -
Hochsiedende, sauerstoffhaltige Anteile .	10,00 -
Harz	1,10 -
	100,00 %

II. Zur Kenntnis der Undecylensäure.

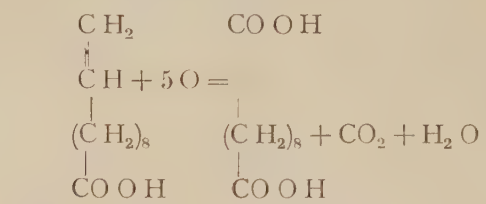
Undecylensäure stellte ich nach den Angaben von Krafft[21]) durch Destillation von Ricinusöl dar. Die durch mehrfaches Fraktionieren rein erhaltene Säure siedete bei 165—166° unter 15 mm Druck und schmolz bei 24°.

Oxydation von Undecylensäure mit rauchender Salpetersäure.

Den ersten Oxydationsversuch mit der Undecylensäure nahm Becker[22]) vor. Er löste die Säure in dem 3—4fachen ihres Gewichts rauchender Salpetersäure und erwärmte das Gemisch auf 60°. Aus dem Reaktionsprodukt isolierte er Sebacinsäure.

[21]) Ber. d. d. chem. Ges. X 2034 35.
[22]) Ber. d. d. chem. Ges. XI 1412.

Auf Grund dieses Verhaltens schreibt man der Undecylensäure folgende Konstitutionsformel zu:



Undecylensäure Sebacinsäure

Meine eigenen Versuche bestätigten die Angaben Beckers. Indessen fand ich auch, dafs derselbe Prozefs schon bei 0° vor sich geht. Die hierbei von mir erhaltene Säure schmolz bei 131—132° und gab folgende Analysenzahlen:

0,0754 g lieferten 0,1656 g CO_2 und 0,0600 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$	Gefunden
C 59,41 %	59,90 %
H 8,91 -	8,84 -

Oxydation der Undecylensäure mit überschüssigem Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur.

Hazura und Grüfsner[23]) geben an: «Bei der Oxydation alkalischer Lösungen von Undecylensäure mit der Lösung von Kaliumpermanganat entsteht Dioxyundecylsäure».

Das von diesen Autoren eingeschlagene Verfahren ist folgendes:

30 g Undecylensäure werden mit 36 ccm Kalilauge von der Dichte 1,27 verseift; die Seife wird in 2 l Wasser gelöst und mit 2 l $1^1/_2$ prozentiger Kaliumpermaganatlösung versetzt. Nach 10 Minuten läfst man zu dem Gemenge so lange schweflige Säure zufliefsen, bis aller Braunstein gelöst und überschüssiges

[23]) Monatshefte f. Chemie 9, 950.

Kaliumpermaganat reduziert ist. Nach dem Einengen der sauren Lösung kommt das Oxydationsprodukt heraus und wird durch mehrmaliges Umkrystallysieren gereinigt.

Nach diesen Angaben oxydierte ich 10 g Undecylensäure. Das durch Einengen der Flüssigkeit auf ca. 300 ccm ausgeschiedene Oxydationsprodukt schmolz nach dem Trocknen schon bei 60° unvollständig, also bedeutend unterhalb des von jenen Autoren für Dioxyundecylsäure angegebenen Schmelzpunktes 85—86°. Ich schlofs daher auf das Vorhandensein eines Gemenges, worin ich mich nicht täuschte. Zur Trennung fand ich die Behandlung mit heifsem Benzol am geeignetsten. Dieses nimmt aus dem Gemisch die Hauptmenge einer Säure auf, welche nach mehrmaligem Umkrystallysieren aus Benzol bei 87—88° wenig scharf schmilzt und nach der Analyse Dioxyundecylsäure darstellt.

I. 0,1154 g Substanz lieferten 0,2549 g CO_2 u. 0,1004 g H_2O.
II. 0,1297 g - - 0,2870 g - - 0,1156 g -

*CH_2OH	Berechnet für $C_{11}H_{22}O_4$*		Gefunden	
			I	II
$CHOH$	C	60,55 %	60,24 %	60,35 %
$(CH_2)_4$	H	10,09 -	9,67 -	9,90 -
$COOH$				

Der vom Benzol ungelöste Anteil schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 130° und erwies sich als Sebacinsäure.

0,1048 g lieferten 0,2293 g CO_2 und 0,0882 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$		Gefunden
C	59,41 %	59,67 %
H	8,91 -	9,34 -

Diese macht den Hauptanteil des Oxydationsproduktes aus, die Ausbeute an Dioxyundecylsäure ist sehr gering.

Unter obigen Bedingungen entsteht somit neben Sebacinsäure, welche Hazura und Grüfsner völlig übersehen haben, Dioxyundecylsäure in sehr geringer Aus-

beute. Es lag daher nahe, durch gemilderte Oxydation eine gröfsere Ausbeute anzustreben. Ich habe dies, wie ich im folgenden zeigen werde, versucht; das Resultat war jedoch ein unerwartetes.

Oxydation von Undecylensäure mit der äquimolekularen Menge Kaliumpermanganat bei 0°.

5 g Undecylensäure wurden in 500 g Wasser mittels überschüssigen Natriumcarbonats in Lösung gebracht und unter Eiskühlung bei stetem Umrühren sehr allmählich mit einer Lösung von 4,3 g Kaliumpermanganat (1 Mol. auf 1 Mol. Säure) in 250 g Wasser versetzt. Die Permanganatlösung entfärbte sich sofort. Das Filtrat vom Braunstein wurde auf ca. 100 ccm eingedampft, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung wurde aus Wasser umkrystallisiert. Das Produkt schmolz höher als 100° und der Schmelzpunkt liefs sich durch wiederholtes Umkrystallisieren hinaufrücken.

Aus den Mutterlaugen schied sich bei längerem Stehen eine Säure in Form von Kügelchen ab, welche bei ca. 90° schmolz, und die ich zuerst für Dioxyundecylsäure hielt.

Der mehrmals umkrystallisierte Hauptanteil löste sich in heifsem Benzol, aus welchem sich beim Erkalten die gröfste Menge wieder abschied. Diese schwerer lösliche Säure schmolz gegen 126°, der Verdampfungsrückstand aus dem Benzol gegen 90°.

Nach diesem orientierenden Versuche oxydierte ich 10 g Undecylensäure unter genau denselben Bedingungen. Diesmal übergofs ich jedoch das durch Ausschütteln mit Äther isolierte Oxydationsprodukt mit 1000 g Wasser (100,0 auf 1 g Undecylensäure) und erwärmte auf dem Dampfbade bis zur Lösung. Nach dem Filtrieren und Erkalten schied sich ein flockiger Körper ab, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 131° schmolz und sich als Sebacinsäure erwies.

0,0722 g lieferten 0,1590 g CO_2 und 0,0586 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$	Gefunden
C 59,41 %	60,06 %
H 8,91 -	9,02 -

Die wässerige Lösung, aus welcher die Sebacinsäure herauskrystallisiert war, schied, auf $^1/_6$ ihres Volumens eingeengt, nach dem Erkalten eine reichliche Menge krystallisierter Säure aus, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol und zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser nach dem Trocknen im Exsiccator bei 86° schmolz.

Die Analysen sprachen jedoch nicht für die Identität mit Dioxyundecylsäure.

I. 0,0800 g Substanz lieferten 0,1775 g CO_2 u. 0,0660 g H_2O.
II. 0,0968 g - - 0,2138 g - - 0,0780 g -
III. 0,1168 g - - 0,2598 g - - 0,0960 g -

Berechnet für Dioxyundecylsäure $C_{11}H_{22}O_4$	Gefunden I	II	III
C 60,55 %	60,55 %	60,24 %	60,66 %
H 10,09 -	9,16 -	8,95 -	9,13 -

Es lag also offenbar eine Säure mit niedrigerem Wasserstoffgehalt vor.

Ehe ich an eine weitere Untersuchung dieser Säure ging, stellte ich mir zunächst eine gröfsere Menge derselben dar, und zwar konnte ich jetzt das Oxydations- und Reinigungsverfahren auf Grund der gewonnenen Erfahrungen rationeller gestalten. Ich setzte die angewandte Kaliumpermanganatmenge noch herab und erzielte so zwar nur eine unvollständige Oxydation der Undecylensäure, dafür aber eine reiche Ausbeute der neuen Säure, während die Menge der nebenbei entstehenden Sebacinsäure stark reduziert wurde. Das im folgenden beschriebene Verfahren habe ich später stets ohne jede Modifikation zur Anwendung gebracht.

Oxydation von Undecylensäure mit einer unzureichenden Menge Kaliumpermanganat bei 0°.

10 g Undecylensäure werden in einem geräumigen Kolben mit 1000 g Wasser übergossen und durch überschüssiges Natriumcarbonat in Lösung gebracht. Zu der durch Eiswasser fortwährend gekühlten Lösung läfst man unter stetem Umschwenken aus einem Tropftrichter allmählich eine Lösung von 6 g Kaliumpermanganat in 300 g Wasser zufliefsen. Nach beendeter Oxydation wird vom Braunstein abfiltriert, das Filtrat auf 100 ccm eingeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des Äthers wird im Dampfbade mit 1000 ccm Wasser eine halbe Stunde lang unter jeweiligem Umrühren erwärmt und heifs filtriert. Auf dem Filter verbleibt ein öliger, bald erstarrender Körper, welcher bei 100 mm Druck zum gröfsten Teil bei 205—210° übergeht. Das erstarrte Destillat schmilzt bei 24° und ist somit unveränderte Undecylensäure, der Menge nach fast genau die Hälfte der angewandten Substanz.

Das wässrige Filtrat scheidet nach dem Erkalten Flocken von Sebacinsäure ab. Das Filtrat hiervon wird auf 100 ccm eingeengt. Nach dem Erkalten kommt eine voluminöse, mikrokrystallinische, aus kleinen Nädelchen bestehende Säure heraus. Sie wird auf Thonplatten im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltenen Krusten schmolzen bei 88°, nachdem sie bei 60° bis zum konstanten Gewicht getrocknet waren.

In dieser Weise für die Analyse vorbereitet, gab die Säure wiederum Zahlen, welche mit den früher erhaltenen (siehe oben) übereinstimmten.

I. 0,0978 g Substanz lieferten 0,2166 g CO_2 u. 0,0766 g H_2O.
II. 0,1520 g - - 0,3360 g - - 0,1222 g -

Gefunden	
I	II
60,40 %	60,29 %
8,70 -	8,93

Ich machte nun aber die Beobachtung, dafs die bei 60° getrocknete Säure beim Erhitzen bis zum Schmelzen noch Wasser abgiebt und nach dem Erkalten zu einer spröden Masse erstarrt, welche bei 90° zu schmelzen beginnt und erst bei 102—103° völlig geschmolzen ist. Der Verlust an Wasser beträgt beim Erhitzen auf 90—100° bis zur Gewichtskonstanz 0,86 %. Sie bildet alsdann nach dem Erkalten eine gelblich-weifse, glasartig spröde, amorphe Masse, welcher nach der Analyse die Formel $C_{11} H_{20} O_4$ zukommt.

I. 0,1211 g Substanz lieferten 0,2714 g CO_2 u. 0,0994 g H_2O.
II. 0,0972 g - - 0,2194 g - - 0,0798 g -
III. 0,1082 g - - 0,2432 g - - 0,0886 g -

Berechnet für $C_{11} H_{20} O_4$	Gefunden		
	I	II	III
C 61,11 %	61,12 %	61,56 %	61,30 %
H 9,26 -	9,11 -	9,12 -	9,09 -

Es liegt demnach ein höheres Oxydationsprodukt der Undecylensäure vor, als es die Dioxyundecylsäure ist, eine Dioxyundecylsäure, welcher 2 Wasserstoffatome entzogen sind. Die Säure erwies sich als einbasisch.

Schwierigkeiten bereitet es, ein für die Analyse geeignetes Salz zu finden. Die neutrale, mittels Natriumhydroxyd oder Ammoniak hergestellte wässrige Lösung der Säure giebt mit Baryum-, Calcium-, Strontium-, Magnesiumsalzen keine Fällungen, wohl aber mit den Salzen des Silbers, Bleis, Kupfers und Zinks.

Das Silbersalz.

Das Silbersalz entsteht durch Fällung der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes der Säure mit Silbernitrat als voluminöser Niederschlag, der sich bald dunkel färbt und beim Trocknen schwarz wird. Obgleich ich aus dieser Unbeständigkeit schon auf die Unbrauchbarkeit des Silbersalzes für die Analyse schlofs, verwandte ich dasselbe dennoch, um wenigstens die Einheitlichkeit der Säure fest-

zustellen. Zu diesem Zweck fällte ich eine gewifse Menge mit Silbernitrat in 3 Fraktionen und analysierte die erste und dritte derselben. Wie vorauszusehen war, wurden völlig unzutreffende Zahlen erhalten, welche jedoch unter sich übereinstimmten, ein Beweis, dafs die Säure ein chemisches Individuum bildet.

I. 0,2086 g lieferten 0,2930 g CO_2, 0,1016 g H_2O u. 0,0776 g Ag.
III. 0,2004 g - 0,2804 g - 0,0980 g - - 0,0752 g -

	I	III
C	38,30 %	38,16 %
H	5,41 -	5,43 -
Ag	37,20 -	37,52 -

Das Kupfersalz.

Das Kupfersalz fällt schön grün aus; nach dem Trocknen bei 100° ist es malachitgrün; bei 130° fängt es an, sich zu zersetzen, ohne zu schmelzen.

Zur Analyse ist es ebensowenig geeignet wie das Silbersalz, man kann jedoch aus derselben wenigstens auf die einbasische Eigenschaft der Säure schliefsen.

0,1675 g lieferten 0,3186 g CO_2, 0,1096 g H_2O u. 0,0331 g Cu O.

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{11}H_{20}O_4Cu$	$(C_{11}H_{21}O_4)_2Cu$	
C	47,21 %	53,05 %	51,87 %
H	7,15 -	8,44 -	7,27 -
Cu O	28,47 -	16,00 -	19,76 -

Das Zinksalz.

Das Zinksalz fällt flockig weifs aus und ist in Wasser nicht unlöslich, seine Lösung wird durch Silbernitrat gefällt. Nach dem Trocknen bei 100° bildet es eine hornartige Masse. Der Zinkgehalt war zu hoch.

0,1460 g Substanz lieferten 0,0276 g Zn O.

Berechnet	Gefunden
Zn 16,43 %	18,90 %

Das Kaliumsalz.

Das Kaliumsalz erwies sich endlich als zur Analyse geeignet. Dasselbe ist in Alkohol unlöslich. Neutralisiert man die alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich das Salz fast quantitativ in harten, weifsen, prismatischen Mikrokrystallen ab; dieselben zersetzen sich erst bei einer Temperatur von über 200°, ohne zu schmelzen.

Kaliumbestimmung.

0,1364 g Substanz lieferten 0,0487 g K_2SO_4 = 0,0263 g K_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{19}O_4K$	Gefunden
K_2O 18,50 %	19,30 %

Ein Teil des Kaliumsalzes wurde in wenig Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, und die ausgeschiedene Säure mit Äther aufgenommen. Sie krystallisierte aus dem langsam verdunstenden Äther in Aggregaten von kleinen Nädelchen und hatte denselben Schmelzpunkt vor und nach dem Entwässern, wie oben angegeben. Die geschmolzene Säure hatte die Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_4$, es wurden somit die früher gewonnenen Resultate bestätigt.

0,0877 g Substanz lieferten 0,1966 g CO_2 und 0,0722 g H_2O.

Berechnet auf $C_{11}H_{20}O_4$	Gefunden
C 61,11 %	61,14 %
H 9,26 -	9,15 -

Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung und gegen Fehling'sche Lösung.

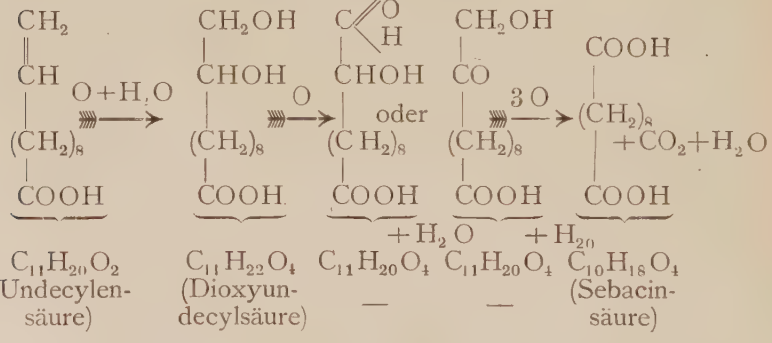
Durch die aufserordentliche Zersetzlichkeit des Silbersalzes aufmerksam geworden, prüfte ich das Verhalten der Säure gegen ammoniakalische Silberlösung.

Einige Körnchen wurden in 1 ccm Ammoniakflüssigkeit gelöst, die Lösung mit 3 ccm Wasser verdünnt und mit einem Tropfen Natronlauge sowie einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt; schon beim Stehen in der Kälte trat Reduktion, beim Erwärmen Spiegelbildung ein.

Fehling'sche Lösung wurde beim schwachen Erwärmen ebenfalls stark reduziert.

Über die Konstitution der Säure $C_{11}H_{20}O_4$.

Im Vorhergehenden ist bewiesen, dafs diese Säure die Formel $C_{11}H_{20}O_4$ besitzt und somit ein höheres Oxydationsprodukt der Undecylensäure darstellt als die Dioxyundecylsäure; sie vermittelt den Übergang von dieser zur Sebacinsäure. Ich lasse vorerst die Frage offen, ob es sich um eine Aldehydo- oder Ketonsäure handelt; die eine oder die andere kann nur in Betracht kommen, denn der einbasische Charakter ist zur Genüge dargethan worden. Die successive Oxydation der Undecylensäure gestaltet sich somit im Sinne folgender Formulierung



Auffällig ist es, dafs dieses höhere Oxydationsprodukt unter milderen Bedingungen entsteht als die Dioxyundecylsäure. Vielleicht läfst sich der Vorgang so erklären, dafs diese Säure durch das von Hazura und Grüfsner angewandte überschüssige Kaliumpermanganat sofort weiter zu Sebacinsäure oxydiert wird, während die Dioxyundecylsäure nur nebenher in kleiner Menge entsteht, wofür die von mir unter jenen Bedingungen erhaltene sehr geringe Ausbeute an Dioxyundecylsäure spricht. Wahrscheinlich entsteht diese auch bei 0° nebenher und befindet sich in den von mir nicht näher untersuchten Mutterlaugen. Meine Vermutung, dafs die von Hazura zur Entfärbung des Kaliumpermanganats angewandte schweflige Säure einen

Einfluſs auf die Entstehung der Dioxyundecylsäure in der Weise hätte, daſs sie die vorerst gebildete Säure $C_{11}H_{20}O_4$ zu $C_{11}H_{22}O_4$ reduziert, bestätigte sich auf Grund folgenden Versuches nicht.

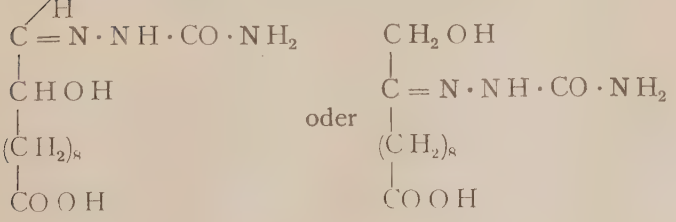
Verhalten gegen schweflige Säure.

1,5 g der Säure wurden mittels 100 g Wasser und 0,6 g Kaliumhydroxyd in Lösung gebracht und diese mit wässeriger schwefliger Säure bis zur stark sauren Reaktion versetzt, wobei sich ein Teil der Säure abschied, welcher beim Erwärmen wieder in Lösung ging. Das Gemisch wurde auf ein geringes Volumen eingedampft und filtriert. Selbst nach völligem Erkalten war in dem sauren Filtrat keine Ausscheidung bemerkbar, eine solche trat erst nach dem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure auf, ein Umstand, der auf die Bildung einer Kaliumbisulfitverbindung schlieſsen läſst. Die abgeschiedene Säure wurde mit Wasser ausgewaschen, zur Reinigung mit Äther aufgenommen und in ätherischer Lösung nochmals gewaschen. Der Verdampfungsrückstand des Äthers gab nach dem Trocknen bei 100° Analysenzahlen, aus welchen hervorging, daſs eine reduzierende Einwirkung nicht stattgefunden hatte.

0,1704 g Substanz lieferten 0,3862 g CO_2 und 0,1368 g H_2O.

Berechnet auf $C_{11}H_{20}O_4$	Gefunden
C 61,11 %	61,70 %
H 9,26 -	8,90 -

Die Semicarbazid-Verbindung.



Zum Beweise des Aldehyd- resp. Ketoncharakters der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ stellte ich die Semicarbazid-Verbindung dar.

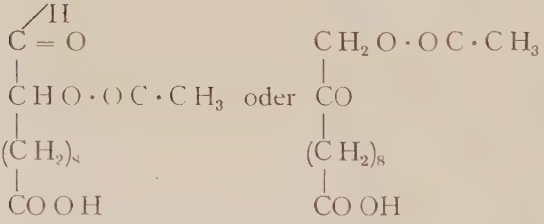
Die Säure wurde in verdünnter wässeriger Kalilauge gelöst und in der Siedehitze mit überschüssigem Semicarbazid-Chlorhydrat versetzt; nach halbstündigem Erhitzen im Wasserbade wurde das Gemisch in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, worauf die Verbindung sich flockig abschied. Sie wurde nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser aus siedendem Wasser, in welchem sie schwer löslich ist, umkrystallisiert und bildete alsdann Flocken, welche sich unter dem Mikroskop als aus kleinen Kryställchen bestehend erweisen. Vor dem Schmelzen sintert die Verbindung zusammen und schmilzt wenig scharf gegen 145° unter den Anzeichen beginnender Zersetzung. Beim Trocknen färbt sie sich leicht gelblich.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1057 g lieferten 0,01575 g N.

Berechnet für $C_{12}H_{23}O_4N_3$	Gefunden
N 15,38 %	14,91 %

Die Acetylverbindung.



Zum Nachweis der Alkoholgruppe stellte ich die Acetylverbindung dar.

2 g der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ wurden mit 4 g geschmolzenem Natriumacetat und 10 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids eine halbe Stunde mit 100 ccm Wasser gekocht.

Nach dem Einengen und Erkalten krystallisierte die Acetylverbindung aus. Aus Wasser umkrystallisiert bildete sie kleine glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 111—112°. Ammoniakalische Silberlösung wird stark reduziert.

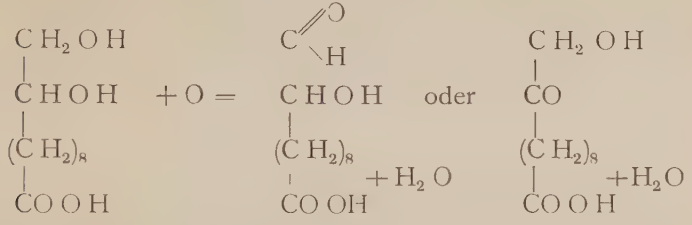
Analyse.

0,0734 g lieferten 0,1624 g CO_2 und 0,0548 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_5$	Gefunden
C 60,46 %	60,34 %
H 8,53 -	8,30 -

Beweis des Ketoncharakters.

Wie im obigen bereits dargethan wurde, ist die Säure $C_{11}H_{20}O_4$ das nächst höhere Oxydationsprodukt der intermediär entstehenden Dioxyundecylsäure.

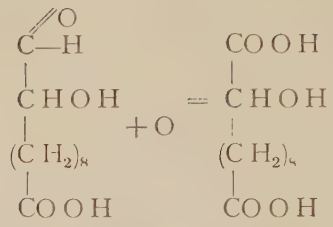


Es liegt also entweder eine Aldehyd- oder eine Ketonsäure vor.

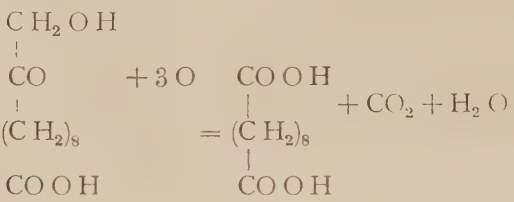
Gegen den Aldehydcharakter spricht die Beobachtung, dafs eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsinlösung durch die fragliche Säure nicht gerötet wird. Zur Entscheidung der Frage wurde das Verhalten der Säure gegen schwache Oxydationsmittel und gegen Cyanwasserstoff studiert.

Verhalten der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ gegen schwache Oxydationsmittel.

Liegt in der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ eine Aldehydsäure vor, so mufs dieselbe mit schwachen Oxydationsmitteln unter Umwandlung der Aldehydgruppe in eine Carboxylgruppe eine zweibasische Oxysäure mit gleichem Kohlenstoffgehalt, eine Oxyundekandisäure, liefern.



Eine Ketonsäure hingegen müfste durch Oxydationsmittel unter Abspaltung der endständigen Kohlenstoffgruppe in Sebacinsäure übergehen:



Eine Reihe diesbezüglicher, im Nachstehenden mitgeteilter Versuche beweist den Ketoncharakter der Säure.

Oxydation mit Quecksilberoxyd.

Die Säure wurde in überschüssiger Sodalösung mit dem doppelten Gewicht roten Quecksilberoxyds mehrere Stunden anhaltend geschüttelt, wobei das Quecksilberoxyd teils zu Oxydul, teils zu metallischem Quecksilber reduziert wurde, während ein Teil in Lösung ging. Nach dem Ansäuern der filtrierten Reaktionsflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure schied sich ein Niederschlag ab, der beim Ausschütteln mit Äther nur zum Teil in diesen überging.

Der Verdampfungsrückstand des Äthers schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 130° und war Sebacinsäure.

Analyse.

0,0804 g lieferten 0,1769 g CO_2 und 0,0639 g H_2O.

Berechnet auf $C_{10}H_{18}O_4$	Gefunden
C 59,41 %	60,00 %
H 8,91 -	8,83 -

Der vom Äther ungelöst gebliebene Anteil war nach dem Auswaschen mit Äther von grauer Farbe, unlöslich in Wasser, in welchem er beim Kochen schmolz, und besafs ausgesprochenen Säurecharakter, da er von Natriumcarbonatlösung leicht aufgenommen wurde. Beim Erhitzen im Glühröhrchen bildete sich ein aus metallischem Quecksilber bestehendes Sublimat. Um den Charakter der Verbindung festzustellen, bestimmte ich erst die Säurezahl und dann den Quecksilbergehalt.

0,3333 g wurden in 30 ccm verdünnter Kalilauge von bekanntem Gehalt gelöst und mit Schwefelsäure titriert. Es waren zur Sättigung 0,0556 g Kaliumhydroxyd verbraucht worden. Dies macht auf 1 g 0,1668 g K O H, entsprechend der Säurezahl 167.

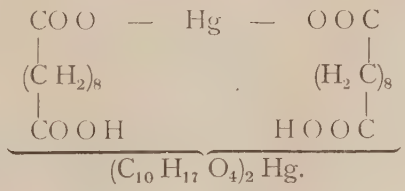
Aus der neutralen Lösung von der Titration wurde nun durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff das Quecksilber als Sulfid gefällt, in der üblichen Weise ausgewaschen und zur Wägung gebracht.

Gefunden

0,1326 g Hg S, entsprechend 0,1142 g Hg = 34,32 % Hg.

Aus dem Filtrat vom Quecksilbersulfid die Säure in reinem Zustande zu isolieren erwies sich als unmöglich, da eine teilweise Verharzung eingetreten war.

Offenbar liegt in der Verbindung ein saures Hydrargyri-Sebacinat vor, dadurch entstanden, dafs die zweite Carboxylgruppe bei der Oxydation in statu nascendi durch Hg besetzt wurde, während die erste ja schon an Natrium gebunden war.



$(C_{10}H_{17}O_4)_2Hg.$

Saures Hydrargyrisebacinat.

Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd auf ein solches Salz; liefse sich dasselbe reinigen, so würden die Werte jedenfalls zutreffender ausgefallen sein.

Berechnet für $(C_{10}H_{17}O_4)_2Hg$		Gefunden
Säurezahl	186,00	167,00
Hg %	33,22	34,32

Oxydation der Säure $C_{11}H_{20}O_4$ mit Bromwasser.

1. Versuch. 2,2 g Säure wurden in 500 g heifsem Wasser gelöst, die Lösung mit Kaliumhydroxyd genau neutralisiert und nach dem Erkalten mit 1,60 g Brom, gelöst in 200 g Wasser, versetzt. Nach $1^1/_2$ stündiger Einwirkung wurde das nicht in Reaktion getretene Brom durch Kalilauge entfärbt, die alkalische Flüssigkeit auf ca. 60 ccm eingedampft, nach dem Erkalten angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des Äthers schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 131—132° und war demnach Sebacinsäure.

2. Versuch. Eine Lösung von 1 g Säure in 300 g Wasser wurde mit 100 ccm 0,8 prozentigem Bromwasser versetzt, nach 24 stündigem Stehen überschüssiges Brom durch Natriumthiosulfatlösung beseitigt, mit Soda schwach alkalisch gemacht und eingeengt. Die eingeengte Flüssigkeit wurde nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt. Das durch Verdampfen des Äthers isolierte Oxydationsprodukt erwies sich wiederum als Sebacinsäure.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

Eine Lösuug von 1,3 g Säure in 400 ccm Wasser wurde mit überschüssiger Wasserstoffsuperoxydlösung und 10 Tropfen Ferriacetatlösung, als Sauerstoffüberträger, versetzt. Nach 24 stündigem Stehen wurde überschüssige Natronlauge hinzugesetzt, die Lösung samt dem abgeschiedenen Eisenhydroxyd eingeengt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des Äthers war rein weifs und schmolz bei 130°, nach dem Umkrystallisieren bei 133°.

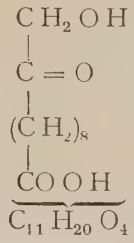
Die Analyse lieferte die Zahlen der Sebacinsäure.

0,1092 g Substanz lieferten 0,2384 g CO_2 und 0,0852 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$	Gefunden
C 59,41 %	59,54 %
H 8,91 -	8,83 -

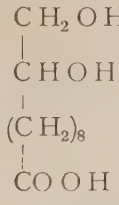
Die Sebacinsäure resultierte nach diesem Verfahren in ausgezeichnet schön krystallisierter, atlasglänzender Form.

Aus vorstehenden Oxydationsversuchen geht zur Genüge hervor, dafs die Säure $C_{11}H_{20}O_4$, selbst unter den mildesten Oxydationsbedingungen, stets in Sebacinsäure übergeführt wird. Jene besitzt daher Ketoncharakter



und ist als i-k-Keto-oxy-Undecylsäure anzusprechen.

Es könnte auffallend erscheinen, dafs bei der Oxydation einer Säure von der Konstitution:



nicht zunächst die endständige, also primäre, Alkoholgruppe angegriffen und demgemäfs eine Aldehydsäure gebildet wird, sondern dafs die sekundäre Alkoholgruppe in eine Ketongruppe übergeht, während die primäre Alkoholgruppe intakt bleibt.

Wir besitzen für ein derartiges Verhalten aber Analogieen. So haben Emil Fischer und Julius Tafel[24]) gezeigt,

[24]) Ber. d. d. chem. Ges. XXI, 2634 und XXII, 106.

dafs bei der Oxydation des Glycerins (durch Zersetzung des Bleiglycerats durch Brom) neben Glycerinaldehyd auch Dioxyaceton gebildet wird. Und zwar ist, wie genannte Autoren mitteilen, das letztere bei weitem das Hauptprodukt der Reaktion. Der Beweis hierfür gründete sich darauf, dafs durch Blausäureanlagerung und nachfolgende Verseifung im wesentlichen die bis dahin noch unbekannte Trioxyisobuttersäure

$$\begin{matrix} CH_2\,OH \\ CH_2\,OH \end{matrix}\!\!>\!C(OH)\,COOH$$

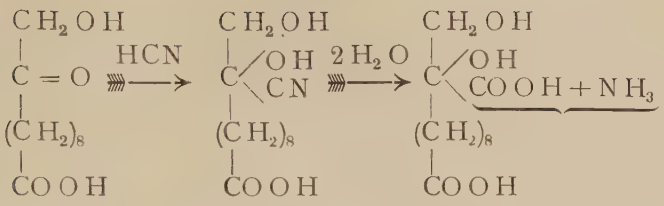
entsteht. Des weiteren hatte F. W. Dafert[25]) gefunden, dafs bei der Oxydation des Mannits $CH_2\,OH\,(CH\,OH)_4\,CH_2\,OH$ eine Zuckerart, die Mannitose, erhalten wird, welche Dafert für identisch mit der Lävulose $CH_2\,OH\,(CH\,OH)_3\,CO\cdot CH_2\,OH$ hielt. Emil Fischer[26]) konnte dann diese Wahrnehmung Daferts bestätigen. Es scheint daher eine Gesetzmäfsigkeit derart zu bestehen, dafs bei der Oxydation von Verbindungen, in welchen primäre neben sekundären Alkoholgruppen vorhanden sind, letztere zunächst angegriffen werden. Und zwar scheint die der primären benachbarte sekundäre Alkoholgruppe der Oxydationswirkung am leichtesten zu unterliegen.

In dem vorliegenden Fall wurde zur weiteren Erhärtung des Vorhandenseins einer Ketonsäure die Blausäureanlagerung an diese studiert.

Verhalten der i-k-Keto-oxy-Undecylsäure gegen Cyanwasserstoff.

Man konnte erwarten, dafs durch die Einwirkung von Cyanwasserstoff und nachfolgendes Verseifen des erhaltenen Nitrils eine Säure der Zusammensetzung $C_{12}\,H_{22}\,O_6$ gebildet würde, im Sinne folgender Gleichung:

[25]) Ber. d. chem. Ges. XVII, 227.
[26]) Ber. d. chem. Ges. XX, 831.



Diese Erwartung wurde allerdings nicht bestätigt, wie folgender Versuch zeigt:

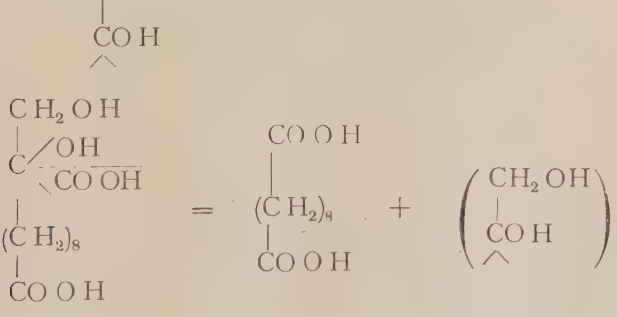
2 g der Säure wurden mit 2 g 98 prozentigem Cyankalium (welches von cyansaurem Salz frei war) innig gemischt und in ein Kölbchen gebracht, in dessen einfach durchbohrten Stopfen ein Tropfrichter eingefügt war. Unter Eiskühlung wurden allmählich 4 ccm konzentrierter Salzsäure zufliefsen gelassen und das Gemisch nach zweistündigem Stehen $^1/_2$ Stunde lang mit 60 ccm Wasser im Dampfbade erwärmt. Die filtrierte Flüssigkeit schied nach dem Erkalten Flocken ab, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 131—132° schmolzen und sich als Sebacinsäure erwiesen.

Analyse.

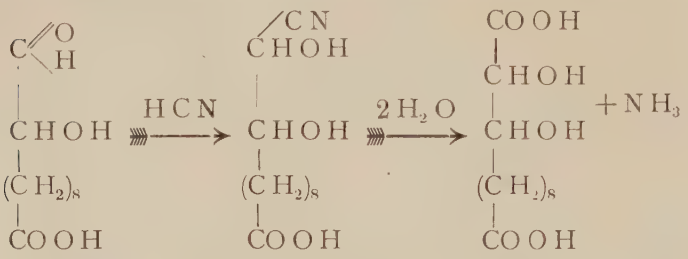
0,0944 g lieferten 0,2042 g CO_2 und 0,0748 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{18}O_4$	Gefunden
C 59,41 %	59,00 %
H 8,91 -	8,84 -

Die erwartete Säure $C_{12}H_{22}O_6$ ist jedenfalls sehr unbeständig und geht wahrscheinlich leicht unter Abspaltung der Gruppe CH_2OH in Sebacinsäure über.



Wäre aber die Säure $C_{11}H_{20}O_4$ eine Aldehydsäure, so könnte, wie folgende Formulierung zeigt, unter den gegebenen Bedingungen niemals Sebacinsäure aus ihr entstehen.



Es würde, aus der Konstitution zu schliefsen, jedenfalls keine Abspaltung eintreten, sondern eine als Dioxyduodekandisäure anzusprechende Verbindung gebildet werden.

Zusammenfassung der bei den Oxydationsversuchen mit Undecylensäure gewonnenen Resultate.

1. Bei der Oxydation der Undecylensäure mit rauchender Salpetersäure, sei es bei niederer Temperatur, sei es in der Wärme, entsteht Sebacinsäure.

2. a) Bei der Oxydation der Undecylensäure mit Kaliumpermanganat entsteht unter allen Bedingungen Sebacinsäure, je nach den Umständen als Haupt- oder als Nebenprodukt.

   b) Bei gewöhnlicher Temperatur und überschüssigem Kaliumpermanganat bildet sich neben viel Sebacinsäure wenig Dioxyundecylsäure.

   c) Unter Eiskühlung und Anwendung unzureichender Permanganatmengen entsteht neben viel i-k-Keto-oxy-Undecylsäure wenig Sebacinsäure und vielleicht auch Dioxyundecylsäure in Spuren.

Die i-k-Keto-oxy-Undecylsäure ist bisher noch nicht beschrieben. Sie krystallisiert aus heifsen, wässerigen Lösungen in mikroskopischen Blättchen oder Nädelchen, aus kalten wässerigen Lösungen bei längerem Stehen in

kugligen Krystallaggregaten, aus langsam verdunstendem Äther in Aggregaten von kleinen Nädelchen.

Aus Wasser umkrystallisiert und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet schmilzt sie bei 88°, verliert jedoch bei 100° noch Wasser, hat dann erst die Zusammensetzung $C_{11} H_{22} O_4$ und schmilzt in dem grofsen Intervall von 90° bis 102—103°. Sie ist in Wasser schwer, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Benzol löslich. Das Kaliumsalz ist alkohol-unlöslich. Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung sehr stark. Bei der Oxydation liefert sie stets Sebacinsäure.

III. Einige Beobachtungen bei der Destillation des Ricinusöls zwecks Darstellung der Undecylensäure.

Unterwirft man Ricinusöl der Destillation, so erstarrt, nachdem ein grofser Teil des Öles übergegangen ist, der Retorteninhalt ganz plötzlich unter lebhafter Gasentwickelung zu einer klebrigen Masse von schwammiger, kautschukähnlicher Konsistenz. Diese Beobachtung datiert schon eine lange Reihe von Jahren zurück, und ist jener merkwürdige Körper bereits von verschiedenen Chemikern einer Untersuchung unterzogen worden, meist mit absolut negativem Erfolge. Erst auf Grund der Arbeiten von Krafft und Brunner war es möglich, sich ein Bild von der Art und dem Entstehen jenes Körpers zu machen.

Krafft[27]) destillierte das Ricinusöl im luftverdünnten Raum und erhielt hierbei als Destillationsprodukte Önanthol und Undecylensäure.

$$\underbrace{C_{18} H_{34} O_3}_{\text{Ricinolsäure}} = \underbrace{C_{11} H_{20} O_2}_{\text{Undecylensäure}} + \underbrace{C_7 H_{14} O}_{\text{Önanthol.}}$$

Als Rückstand verbleibt der oben erwähnte Körper.

[27]) Ber. d. d. chem. Ges. X, 2034/35.

Nach den Angaben von Krafft stellte ich mir die für die früher beschriebenen Versuche notwendige Undecylensäure selbst dar und hatte so Gelegenheit, auch die anderen Destillationsprodukte des Ricinusöles, insbesondere erwähnten Rückstand, näher zu untersuchen. Ich unterwarf gröfsere Quantitäten Ricinusöl in Portionen von etwa 150 g der Destillation bei einem Drucke von 8—10 mm. Bei ca. 100° beginnt eine fast farblose, ölige Flüssigkeit überzugehen, während das Thermometer langsam bis auf ca. 280° steigt. Ist etwa die Hälfte des Öles übergegangen, so erstarrt der Inhalt des Destillationskolbens plötzlich, indem er schwammig aufquillt und sein Volumen auf ein vielfaches vermehrt; in diesem Moment mufs unverzüglich die Flamme entfernt und das Vacuum aufgehoben werden, andernfalls die Masse den ganzen Apparat anfüllt und das Zerspringen des Destillationgefäfses unvermeidlich wird.

Der so im Rückstande bleibende Körper wird von keinem Lösungsmittel aufgenommen und kann daher nur mechanisch aus dem Kolben entfernt werden. Bei der Verseifung liefert er ein Öl.

Ehe ich auf meine eigenen Studien zur Kenntnis dieses Stoffes eingehe, will ich einen kurzen Überblick der neueren diesbezüglichen Arbeiten voranstellen.

J. Staněk[27a]) reinigt den Körper durch Aufquellenlassen in Weingeist, Abpressen, Aufquellenlassen in Äther, erneutes Abpressen und Wiederholung des Verfahrens mit Alkohol. Er findet folgende Analysenzahlen: C 77,11, 77,20 H 10,77, 10,77 und berechnet daraus die Formel $C_{42} H_{68} O_5$.

Bei der Verseifung findet St. kein Glycerin, aber geringe Mengen Harz; für das durch Verseifung erhaltene Öl findet er folgende Zahlen: C 70,59, 70,40 H 11,11, 11,00.

Zusammenfassend sagt er, der kautschukähnliche Körper $C_{42} H_{68} O_5$ sei eine den Fetten analoge Verbindung, welche bei der Verseifung statt Glycerin ein braunes Harz liefere. Erhitzt gebe sie, wie diese, Acrolein. Er be-

[27a]) Journal für pract. Chemie 63, 138.

zeichnet den Körper als Acryloxydverbindung, entstanden aus Pyroricinussäure und Acrolein.

Leeds[28]) analysiert das durch Verseifung erhaltene Öl und findet hierfür die Zahlen: C 70,22 H 10,04. Er zerlegt das Öl in 3 Fraktionen, welche er analysiert, ohne die Zahlen verwerten zu können. Ferner weist er darauf hin, dafs er im Gegensatz zu Staněk weder durch Verseifung, noch durch Destillation Acrolein auffinden konnte, dafs also keine Acroleinverbindung vorliegt[29]).

Krafft und Brunner[30]) reinigen den Rückstand nur mit Äther, sie finden folgende Zahlen:

						Berechnet für $(C_{11} H_{20} O_2)$ x
C	70,91	71,70	71,20	70,02	70,86 %	71,74 %
H	10,57	10,50	10,39	10,32	10,97 -	10,87 -

und halten das Produkt für Poly-Undecylensäure. Durch anhaltendes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd erhalten sie Nonylsäure, durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure Sebacinsäure, Produkte, welche Undecylensäure unter denselben Bedingungen liefert.

Brunner[31]) erhält den Körper neben Diundecylensäure durch Erhitzen von Undecylensäure auf 300° und vermutet, dafs bei dem Polymerisationsprozefs die Undecylensäure die hauptsächliche Rolle spielt.

Untersuchung des Destillationsrückstandes.

Reinigung. Nachdem ich den zähen, klebrigen Rückstand aus dem Kolben entfernt hatte, behandelte ich ihn

---

[28]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 290.

[29]) Hierzu möchte ich bemerken, dafs Acrolein sich allerdings in dem Körper nicht nachweisen läfst, dafs derselbe jedoch beim starken Erhitzen einen acroleinähnlichen Geruch entwickelt, welcher auch verwandten Verbindungen, z. B. der Ölsäure, zukommt. Die irrtümliche Auffassung von Staněk läfst sich in dieser Weise erklären.

[30]) Ber. d. d. chem Ges. 17, 2980.

[31]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 224.

nacheinander mit Alkohol, Chloroform und Äther in der Weise, dafs ich ihn zuerst in Alkohol aufquellen liefs, wobei er sein Volumen auf ein vielfaches vermehrte, und alsdann im Soxhletschen Apparat 6 Stunden lang mit Alkohol extrahierte; hierauf wurde er zwischen Filtrierpapier abgepreſst und der gleichen Behandlung mit Chloroform und Äther unterworfen. Schliefslich trocknete ich den so gereinigten Körper 6 Stunden lang bei 100° im Vacuum und weitere 24 Stunden im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure.

Er war alsdann hellgelb, nur noch wenig elastisch und nicht mehr klebrig, jedoch nicht zu Pulver zerreiblich.

Analysen.

I. 0,1362 g Substanz lieferten 0,3716 g CO_2 und 0,1300 g H_2O
II. 0,2022 g - - 0,5486 g - - 0,1918 g -

	Gefunden		Berechnet auf $C_{33} H_{58} O_5$
	I	II	
C	74,41 %	73,99 %	74,16 %
H	10,61 -	10,48 -	10,86 -

Ich berechne auf diese Zahlen die Formel $C_{33} H_{58} O_5$, entsprechend der Zusammensetzung $(C_{11} H_{20} O_2)_3 - H_2 O$ und halte den Körper demnach für das Anhydrid der bisher unbekannten Triundecylensäure. Meine Zahlen weichen von denen der früheren Autoren ab, ebenso wie die Zahlen jener untereinander abweichen. Jedoch glaube ich die Reinigung am rationellsten durchgeführt zu haben, soweit dies überhaupt möglich ist. Krafft und Brunner fanden wohl so niedrige Werte für Kohlenstoff, weil sie zur Reinigung nur Äther anwendeten, infolgedessen anhaftendes Glycerin natürlich zurückbleiben mufste.

Der gereinigte Rückstand giebt an keines der gebräuchlichen Lösungsmittel etwas ab. Läfst man ihn unter häufigem Umschütteln mehrere Tage mit 2 prozentiger Sodalösung in Berührung und trocknet ihn nach dem Waschen mit destilliertem Wasser in oben angegebener Weise, so stellt er eine grauweifse, krümelige, fast zer-

reibliche Masse dar. Er enthält alsdann weniger Kohlenstoff, indem er sich in seiner Zusammensetzung der Undecylensäure nähert, jedenfalls infolge von Wasseraufnahme.

Analyse nach Behandlung mit 2prozentiger Sodalösung.

I. 0,0992 g Substanz lieferten 0,2658 g CO_2 und 0,0930 g H_2O
II. 0,0866 g - - 0,2316 g - - 0,0828 g -

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{33} H_{58} O_5$	$C_{11} H_{20} O_2$	I	II
C	74,16 %	71,74 %	73,08 %	72,94 %
H	10,86 -	10,87 -	10,42 -	10,62 -

Das Verseifungsprodukt.

Der Körper verseift sich mit wässriger Kalilauge schwer, mit alkoholischer sehr leicht. Bei der Verseifung tritt Bräunung ein. Zerlegt man die wässrige Lösung der Seife mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Äther aus, so bleibt eine sehr geringe Menge harziger Substanz ungelöst. Der Verdampfungsrückstand des Äthers stellt ein dickflüssiges, rotbraunes Öl von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruche dar.

Prüfung auf Glycerin. Bei der Verseifung wird kein Glycerin gebildet. Um dies festzustellen neutralisierte ich die vom abgeschiedenen Öle befreite schwefelsaure wässerige Flüssigkeit mit Baryumcarbonat, dampfte zur Trockne ein und extrahierte den Rückstand mit absolutem Alkohol. Die filtrierte alkoholische Flüssigkeit hinterliefs beim Verdampfen kein Glycerin, sondern nur eine sehr geringe Quantität eines wasserlöslichen, mit Kupfer- und Silbersalzen fällbaren Körpers, dessen Menge für die nähere Untersuchung zu winzig war, und der wohl als Verunreinigung oder als Zersetzungsprodukt zu betrachten ist.

Ist der kautschukähnliche Körper Triundecylensäureanhydrid, so mufs durch seine Verseifung eine zweibasische

Triundecylensäure entstehen. Die Analyse des im Dampfbade vollkommen vom Äther befreiten und über Schwefelsäure getrockneten Verseifungsproduktes ergab nun allerdings wenig zutreffende Zahlen. Es ist dies jedoch nicht verwunderlich, da bei der Verseifung sicherlich auch eine partielle Zersetzung des hochmolekularen Körpers stattfindet, wie aus dem Auftreten des erwähnten Nebenproduktes schon hervorgeht; leider ist eine Reinigung des Öles durch Destillation oder auf anderem Wege ausgeschlossen.

Analyse des durch Verseifung erhaltenen Öles.

I. 0,0804 g Substanz lieferten 0,2170 g CO_2 und 0,0810 g H_2O
II. 0,2294 g - - 0,6170 g - - 0,2270 g -

Berechnet für	Gefunden	
$(C_{11}H_{20}O_2)_3$	I	II
C 71,74 %	73,61 %	73,34 %
H 10,87 -	11,19 -	10,95 -

Die Analyse des Silbersalzes gab hingegen ein zutreffendes Resultat:

Gefunden	Berechnet für $C_{33}H_{58}O_6Ag_2$
Ag 28,13	28,20

Das Verseifungsprodukt entfärbt in Schwefelkohlenstofflösung leicht Brom; sowie ein Überschufs des Halogens zugegen ist, tritt Bromwasserstoffentwickelung auf.

Destilliert man das durch Verseifung erhaltene Öl unter 100 mm Druck, so geht die knappe Hälfte als schwach gefärbte Flüssigkeit über, während der Rückstand, genau wie bei der Destillation des Ricinusöls selbst, wieder ganz plötzlich zu dem kautschukähnlichen Körper erstarrt. Hieraus geht hervor, dafs die Generatoren dieses Körpers in dem Verseifungsprodukt noch vorhanden sind, und dafs durch die Verseifung keine so durchgreifende Veränderung stattgefunden haben kann, wie bei der Verseifung eines Fettes; offenbar wird, meiner oben ausgesprochenen Annahme gemäfs, nur Wasser aufgenommen.

Das Destillat hat sauren Charakter; es wurde nicht näher untersucht, da ein analysenreiner Körper nicht daraus isoliert werden konnte.

Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Zerlegen der mit Wasser aufgenommenen Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure erhält man sowohl aus dem ursprünglichen wie aus dem verseiften Rückstand dasselbe Produkt, eine niedrigschmelzende Masse. Ein beträchtlicher Anteil dieses Schmelzproduktes geht unter 100 mm Druck bei 280° über und erstarrt in der Vorlage talgartig. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren dieses Destillats aus verdünntem Alkohol erhielt ich eine Säure vom Schmelzpunkt 36°, welche Brom entfärbt und nach der Analyse die Zusammensetzung einer Hexadecylensäure besitzt.

Analyse.

I. 0,1486 g Substanz lieferten 0,4101 g CO_2 und 0,1582 g H_2O
II. 0,1404 g - - 0,3894 g - - 0,1520 g -

	Berechnet für $C_{16}H_{30}O_2$	Gefunden I	Gefunden II
C	75,59 %	75,26 %	75,64 %
H	11,81 -	11,82 -	12,03 -

Brunner fand hierbei Nonylsäure, welche auch durch Schmelzen von Undecylensäure mit Kaliumhydroxyd entsteht. Wahrscheinlich ist dieselbe im zuerst übergehenden Anteile des Produktes der Kalischmelze enthalten; ich habe mich auf ihre Isolierung nicht weiter eingelassen.

Oxydation. Sowohl bei 0° wie bei 60° mit der 5 fachen Menge rauchender Salpetersäure mehrere Stunden behandelt, giebt das durch Verseifung erhaltene Öl dieselben Produkte. Beim Eingiefsen des Reaktionsgemisches in Wasser schied sich ein Öl ab. Dieses wurde mit Kaliumhydroxyd und Wasser in Lösung gebracht, filtriert, aus dem Filtrat mit Schwefelsäure abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdampfungsrückstand des Äthers war von Salbenkonsistenz; er wurde mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit aufgenommen und mit Baryumacetat

gefällt. Das Filtrat vom Baryumniederschlag gab mit Bleiacetat noch eine reichliche Fällung. Die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure hatte nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 129° und erwies sich als Sebacinsäure. Die Säure aus dem Baryumsalz war braun und halbflüssig; sie wurde zur Reinigung aus alkoholischer Lösung mit Baryumacetat gefällt und aus dem Salze wieder abgeschieden. Die Reinigung gelang nur unvollkommen. Nach der Analyse hat diese Säure die Zusammensetzung $C_{13}H_{22}O_4$, wird allerdings in ganz reinem Zustande wohl noch etwas von den meinen abweichende Zahlen geben.

Analyse.

I. 0,1164 g Substanz lieferten 0,2746 g CO_2 und 0,0944 g H_2O
II. 0,1369 g - - 0,3202 g - - 0,1106 g -

Berechnet für $C_{13}H_{22}O_4$		Gefunden I	II
C	64,46	64,34	63,93
H	9,09	9,01	8,80

Jedenfalls geht aus dem Umstande, dafs der Körper sowohl durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd, wie durch Oxydation mit Schwefelsäure Säuren zu liefern vermag, die höher molekular sind als die Undecylensäure, neben solchen, die auch unter den gleichen Bedingungen aus letzterer entstehen, hervor, dafs die Undecylensäuremoleküle in demselben sehr fest miteinander verkettet sein müssen.

Durch Kaliumpermanganat wird das Verseifungsprodukt nur sehr träge angegriffen; beim völligen Aufoxydieren entstehen neben Sebacinsäure niedere Fettsäuren.

Für die Aufklärung der Entstehung des kautschukähnlichen Körpers sind wohl auch folgende Beobachtungen von Wichtigkeit. Gelingt es, die Destillation kurz vor Beginn der stürmischen Gasentwickelung zu unterbrechen, so erhält man im Rückstande ein dickes, bernsteingelbes Öl. Dasselbe löst sich in Äther und läfst sich aus dieser Lösung durch Weingeist wieder abscheiden, verhält sich

also wie die meisten fetten Öle und anders wie das Ricinusöl selbst, das ja von Alkohol gelöst wird. Ich reinigte diesen flüssigen Rückstand durch lange fortgesetztes Waschen mit Alkohol und nachfolgendes Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum. Erhitzt man das so gereinigte Produkt vorsichtig im Reagensglase, so erstarrt es alsbald unter Acroleinentwicklung zu der bekannten kautschukähnlichen Masse.

Um festzustellen, ob in dem flüssig gebliebenen Rückstande ein Glycerid vorliegt, verseifte ich 55,0 g desselben mit alkoholischer Kalilauge, was sehr leicht und schnell von statten ging. Die vom Alkohol befreite Seife zerlegte ich in wässriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, schüttelte mit Äther aus, neutralisierte die wässrige Flüssigkeit mit Baryumcarbonat, filtrierte, dampfte ein und extrahierte den Rückstand mit Alkohol. Der Verdampfungsrückstand des Alkohols wog nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator 5,4 g, hatte die charakteristischen physikalischen Eigenschaften und den Geschmack des Glycerins, lieferte beim Erhitzen mit Kaliumbisulfat Acrolein. Es liegt somit die Vermutung nahe, dafs der flüssig gebliebene Rückstand aus dem Glyceride der zweibasischen Triundecylensäure besteht, welches beim Erhitzen infolge seines hohen Molekulargewichts sehr leicht die Bestandteile des Glycerins in Form von Acrolein und Wasser abgiebt und in Triundecylenanhydrid übergeht, im Sinne folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{array} \Big\rangle C_{33} H_{58} O_6 \quad = \quad \underbrace{3\, C_{33} H_{58} O_5}_{\text{Triundecylensäureanhydrid } (C_{11} H_{20} O_2)_3 - H_2O} + 2\, C_3 H_4 O + H_2 O$$

Triundecylensäureglycerid

$$= [(C_{33} H_{60} O_6)_3\ (C_3 H_8 O_2)_2] - 6\, H_2 O$$
$$= C_{105} H_{184} O_{18}$$

Zur Unterstützung dieser Ansicht diene noch folgendes:

Wie oben angegeben, wurden aus 55,0 flüssigem Rückstand 5,4 g Glycerin = 9,82 % erhalten. Das Glycerid der zweibasischen Triundecylensäure verlangt theoretisch 10,59 %. Jedoch sei hierbei darauf hingewiesen, dafs je nach dem Zeitpunkt, an dem die Destillation unterbrochen wurde, es handelt sich hierbei nur um Sekunden, die Zusammensetzung des Körpers natürlich etwas differiert, wie man schon aus der nicht immer gleichen Konsistenz sehen kann. Die Analyse desselben Produktes, mit dem ich obige Glycerinbestimmung vornahm, ergab jedoch auf Triundecylensäureglycerid gut stimmende Zahlen:

Analyse.

0,1570 g Substanz lieferten 0,4166 g CO_2 und 0,1482 g H_2O.

Berechnet auf $C_{105}H_{181}O_{18}$	Gefunden
C 72,75 %	72,37 %
H 10,62 -	10,48 -

Das durch Verseifen des flüssig gebliebenen Rückstandes erhaltene Produkt ist mit dem aus dem festen Rückstande erhaltenen identisch.

Zusammenfassung.

Gegen das Ende der Ricinusöldestillation im Vakuum bildet sich ein Glycerid, offenbar das der zweibasischen Triundecylensäure. Dieses geht beim weiteren Erhitzen unter stürmischer Entwickelung von Acrolein und Wasser in Triundecylensäureanhydrid über. Durch Verseifen des Triundecylensäureanhydrids entsteht vermutlich Triundecylensäure, welche sich nicht rein darstellen läfst.

Unter den Destillationsprodukten des aus der Kalischmelze des Ricinusöldestillationsrückstandes isolierten Säuregemisches findet sich ein neues Glied der Ölsäurereihe mit 16 Kohlenstoffatomen und dem Schmelzpunkt 36°.

Über einige noch unerforschte Bestandteile des Ricinusöldestillates.

Krafft[32]) erwähnt als Bestandteile des Ricinusöldestillates nur Önanthol und Undecylensäure, Brunner[33]) spricht in einer späteren Arbeit von einer Säure mit vermutlich 18 Kohlenstoffatomen, welche sich neben jenen beiden Körpern im Rohdestillat des Ricinusöles fände; des näheren geht er hierauf nicht ein.

Nach meinen Beobachtungen ist dieses Destillat nicht so einfach zusammengesetzt, wie Krafft angenommen zu haben scheint. Es finden sich in demselben aufser Undecylensäure noch mindestens eine gesättigte und zwei ungesättigte Säuren, deren Reingewinnung mit aufserordentlichen Schwierigkeiten verknüpft ist und mir leider bisher nicht gelingen wollte.

Während die Undecylensäure unter 8—10 mm Druck bei 160/65° übergeht, erhielt ich bei der Rektifikation geringe Mengen einer gegen 150° siedenden Säure, welche offenbar trotz mehrfachen Rektifizierens noch Undecylensäure als Verunreinigung enthielt. Sie war flüssig, erstarrte gegen −3° und schmolz gegen +2°. Nach der Analyse der Säure selbst und des Silbersalzes handelt es sich entweder um eine Decylen- oder Nonylensäure.

I. 0,1627 g lieferten 0,4139 g CO_2 und 0,1612 g H_2O.
II. 0,1390 g - 0,3552 g - - 0,1376 g -

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_9H_{16}O_2$	$C_{10}H_{18}O_2$	I	II	III
C	69,23 %	70,59 %	69,39 %	69,69 %	
H	10,25 -	10,59 -	10,98 -	10,99 -	
Ag-Gehalt des Silbersalzes	41,06 -	38,99 -			38,80 %

Aufserdem erhielt ich ein unter 8—10 mm bei 230/260° übergehendes saures Destillat, etwa $^1/_6$—$^1/_7$ des Rohdestillats

[32]) B. X, 2034/35.
[33]) B. XIX, 224.

ausmachend, welches bei längerem Stehen wenige Krystalle abschied, bei 0° trübe und dickflüssig wurde. Ich führte die ganze Menge desselben in das Bleisalz über, welches sich mittels Äther in 2 Anteile zerlegen liefs, ein Zeichen dafür, dafs ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Säuren vorliegt. Verschiedene mühsame und langwierige Versuche, analysenreine Substanzen daraus zu erhalten, scheiterten, weshalb ich mir für eine spätere Arbeit die Reindarstellung dieser Körper vorbehalte.

Meinem hochverehrten, langjährigen Lehrer, Herrn Professor Dr. Thoms auch an dieser Stelle für seine unermüdliche wertvolle Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit, wie für Rat und That, mit denen er mir während meiner Studienzeit stets bereitwillig zur Seite gestanden hat, meinen tiefsten, inniggefühlten Dank auszusprechen ist mir eine angenehme Pflicht.